

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application: 2002年 9月13日

出願番号

Application Number: 特願2002-267756

[ST.10/C]:

[JP2002-267756]

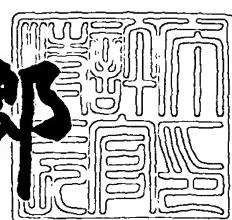
出願人

Applicant(s): 富士写真フィルム株式会社

2003年 6月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3049737

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04094

【提出日】 平成14年 9月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 福井 康太

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 热現像感光材料、および画像形成方法

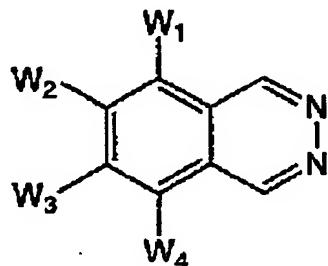
【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、熱現像のための還元剤、及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該熱現像感光材料の0.05g/平方メートル以上塗布されている有機化合物のすべてが160℃における揮散残存率が50%以上であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項2】 前記有機化合物の少なくとも一つが一般式(I)で表されることを特徴とする請求項1に記載の熱現像感光材料。

【化1】

一般式(I)

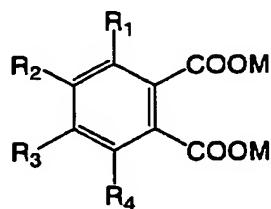


一般式(I)中、W₁～W₄は水素原子または1価の置換基を表し、W₁～W₄の少なくとも1個は1価の置換基である。

【請求項3】 前記有機化合物の少なくとも一つが一般式(II)で表されることを特徴とする請求項1、もしくは請求項2に記載の熱現像感光材料。

【化2】

一般式(II)

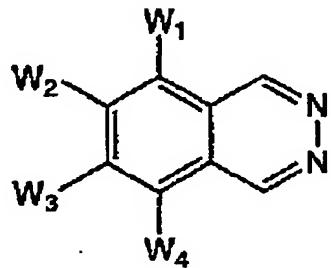


一般式 (II) 中、 $R_1 \sim R_4$ は水素原子または1価の置換基を表す。但し、 $R_1 \sim R_4$ の3個が水素原子の時、残る1価の置換基はメチル基以外である。Mは水素原子またはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、もしくはホスホニウム基を表す。

【請求項4】 前記有機化合物の一般式 (I) で表される化合物より選ばれる少なくとも一つと、一般式 (II) で表される化合物の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項1に記載の熱現像感光材料。

【化3】

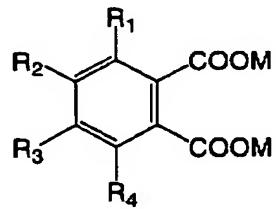
一般式(I)



一般式 (I) 中、 $W_1 \sim W_4$ は水素原子または1価の置換基を表し、 $W_1 \sim W_4$ の少なくとも1個は1価の置換基である。

【化4】

一般式 (II)



一般式 (II) 中、 $R_1 \sim R_4$ は水素原子または1価の置換基を表す。但し、 $R_1 \sim R_4$ の3個が水素原子の時、残る1価の置換基はメチル基以外である。Mは水素原子またはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、もしくはホスホニウム基を表す。

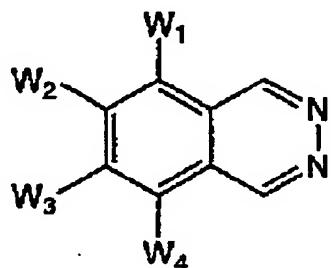
【請求項5】 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、熱現像剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料を用いて、熱現像装置によ

って加熱により画像を形成する画像形成方法において、1) 該熱現像感光材料の0.05g/平方メートル以上塗布されている有機化合物のすべてが160°Cにおける揮散残存率が50%以上であり、2) 該熱現像装置が揮散物質を捕集するためのフィルターを有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項6】 前記有機化合物の少なくとも一つが一般式(I)で表されることを特徴とする請求項5に記載の画像形成方法。

【化5】

一般式(I)

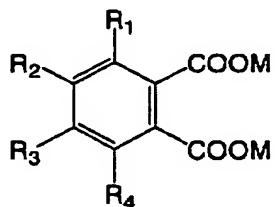


一般式(I)中、W₁～W₄は水素原子または1価の置換基を表し、W₁～W₄の少なくとも1個は1価の置換基である。

【請求項7】 前記有機化合物の少なくとも一つが一般式(II)で表されることを特徴とする請求項5、もしくは請求項6に記載の画像形成方法。

【化6】

一般式(II)



一般式(II)中、R₁～R₄は水素原子または1価の置換基を表す。但し、R₁～R₄の3個が水素原子の時、残る1価の置換基はメチル基以外である。Mは水素原子またはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、もしくはホスホニウム基を表す。

【請求項8】 热現像時間が3秒から15秒以内であることを特徴とする請求

項5～7に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料、および画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】

一般画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、医療用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンタ、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0004】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許3152904号、同3457075号の各明細書およびB. シェリー(Shely)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシング・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Neblette 第8版、スター(Sturge)、V.ウォールワース(Walworth)、A.シェップ(Shewell)編集、第2頁、1996年)に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒(例、ハロゲン化銀)、還元剤、還

元可能な銀塩（例、有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温（例えば80℃以上）に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。米国特許2910377号、特公昭43-4924号をはじめとする多くの文献に開示され、そして熱現像感光材料による医療用画像形成システムとして富士メディカルドライイメージヤーFM-DP Lが発売された。

【0005】

有機銀塩を利用した熱画像形成システムの製造においては、溶剤塗布により製造する方法と、主バインダーとしてポリマー微粒子を水分散として含有する塗布液を塗布・乾燥して製造する方法がある。後者の方法は溶剤の回収等の工程が不要なため製造設備が簡単であり、かつ大量生産に有利である。

【0006】

上記の熱現像感光材料を用いる画像形成方法は、溶液系処理化学薬品を使わないとために環境に配慮したシステムであるが、画像形成するために熱をかけるために、熱現像時の臭気の発生、熱現像機内の汚れの発生があり問題になることがある。

特表2000-501845号、特開2002-23338号において、フィルターカートリッジを用いることが開示されている（例えば特許文献1、あるいは特許文献2参照）が、問題を解決するに至っていない。

また、一般式(I)の化合物は知られているが（例えば特許文献3参照）、これらの化合物の構造あるいは物性とこれらの化合物を熱現像感光材料に用いた時の熱現像時の揮散について、あるいはその際の臭気については全く知られてなく、また従来そのような問題についての認識もなかった。

【0007】

【特許文献1】

特表2000-501845号公報、9頁下から3行目～11頁上から1行目。

【特許文献2】

特開2002-23338号公報、段落番号0041。

【特許文献3】

特開平11-49756号公報、5頁～8頁。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、臭気発生の少なく、熱現像機内の汚れが少ない熱現像感光材料、および画像形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、以下の熱現像感光材料、および画像形成方法によって達成された。

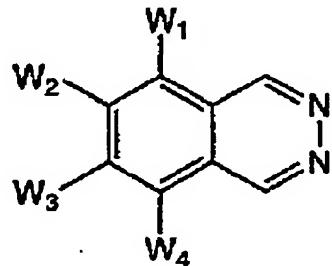
(1) 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、熱現像のための還元剤、及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該熱現像感光材料の0.05 g /平方メートル以上塗布されている有機化合物のすべてが160°Cにおける揮散残存率が50%以上であることを特徴とする熱現像感光材料。

(2) 前記有機化合物の少なくとも一つが一般式(I)で表されることを特徴とする(1)に記載の熱現像感光材料。

【0010】

【化7】

一般式(I)



【0011】

一般式(I)中、W₁～W₄は水素原子または1価の置換基を表し、W₁～W

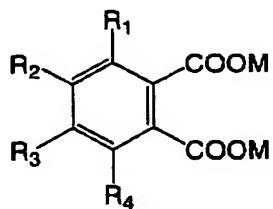
₄ の少なくとも1個は1価の置換基である。

(3) 前記有機化合物の少なくとも一つが一般式(II)で表されることを特徴とする(1)、もしくは(2)に記載の熱現像感光材料。

【0012】

【化8】

一般式(II)



【0013】

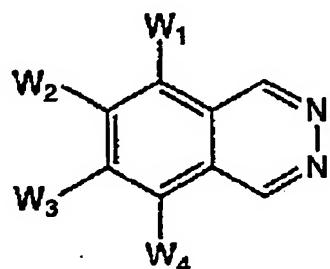
一般式(II)中、R₁～R₄は水素原子または1価の置換基を表す。但し、R₁～R₄の3個が水素原子の時、残る1価の置換基はメチル基以外である。Mは水素原子またはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、もしくはホスホニウム基を表す。

(4) 前記有機化合物の一般式(I)で表される化合物より選ばれる少なくとも一つと、一般式(II)で表される化合物の少なくとも一つを含むことを特徴とする(1)に記載の熱現像感光材料。

【0014】

【化9】

一般式(I)



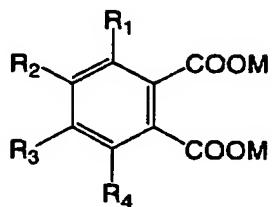
【0015】

一般式（I）中、 $W_1 \sim W_4$ は水素原子または1価の置換基を表し、 $W_1 \sim W_4$ の少なくとも1個は1価の置換基である。

【0016】

【化10】

一般式（II）



【0017】

一般式（II）中、 $R_1 \sim R_4$ は水素原子または1価の置換基を表す。但し、 $R_1 \sim R_4$ の3個が水素原子の時、残る1価の置換基はメチル基以外である。Mは水素原子またはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、もしくはホスホニウム基を表す。

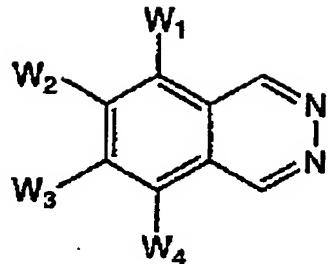
（5）支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、熱現像剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料を用いて、熱現像装置によって加熱により画像を形成する画像形成方法において、1) 該熱現像感光材料の0.05 g/平方メートル以上塗布されている有機化合物のすべてが160°Cにおける揮散残存率が50%以上であり、2) 該熱現像装置が揮散物質を捕集するためのフィルターを有することを特徴とする画像形成方法。

（6）前記有機化合物の少なくとも一つが一般式（I）で表されることを特徴とする（5）に記載の画像形成方法。

【0018】

【化11】

一般式(I)



【0019】

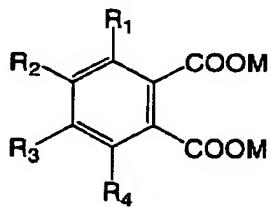
一般式(I)中、 $W_1 \sim W_4$ は水素原子または1価の置換基を表し、 $W_1 \sim W_4$ の少なくとも1個は1価の置換基である。

(7) 前記有機化合物の少なくとも一つが一般式(II)で表されることを特徴とする(5)、もしくは(6)に記載の画像形成方法。

【0020】

【化12】

一般式(II)



【0021】

一般式(II)中、 $R_1 \sim R_4$ は水素原子または1価の置換基を表す。但し、 $R_1 \sim R_4$ の3個が水素原子の時、残る1価の置換基はメチル基以外である。Mは水素原子またはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、もしくはホスホニウム基を表す。

(8) 熱現像時間が3秒から15秒以内であることを特徴とする(5)～(7)に記載の画像形成方法。

(9) 該揮散物質を捕集するためのフィルターが活性炭、ゼオライト、シリカ

より選ばれる吸着剤を含有することを特徴とする画像形成方法。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

(揮散残存率の説明)

本発明における「160°Cにおける揮散残存率」は次のように定義される。

市販のTG/DTA同時測定装置（示差熱熱重量同時測定装置；例えばセイコーアイヌツルメンツ株式会社製のTG/DTA 6200など）を用いて、測定試料原末を160°Cまで昇温し、160°Cなってから15分後の重量を基準100とし、そこから1時間後の残存重量率を揮散残存率とする。この時、結晶に取り込まれている水分は、最初の15分以内に蒸発してしまう。例えば、1時間後の残存した量が基準100に対して、60%であったならば、揮散残存率は60になる。

本発明の揮散残存率は50%以上であり、好ましくは70%以上である。

【0023】

(有機化合物の説明)

本発明の「0.05g/平方メートル以上塗布されている有機化合物」において、有機化合物とは分子量1000以下の化合物を表し高分子化合物は含まず、有機銀塩、還元剤、色調剤、カブリ防止剤、現像促進剤、染料などの写真性有用化合物を表す。対象になる有機化合物の添加量は0.05g/平方メートル以上であり、好ましくは、0.1g/平方メートル以上である。

【0024】

(有機銀塩の説明)

本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80°C或いはそれ以上に加熱された場合に銀イオン供給体として機能し、銀画像を形成せしめる銀塩である。有機銀塩は還元剤により還元されうる銀イオンを供給できる任意の有機物質であつてよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号0048～0049、欧州特許公開第0803764A1号の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特

開2000-7683号、同2000-72711号等に記載されている。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10~30、好ましくは15~28の)長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。脂肪酸銀塩の好ましい例としては、リグノセリン酸銀、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、エルカ酸銀およびこれらの混合物などを含む。

【0025】

これらの有機酸銀は熱現像が進み現像銀が生成すると有機酸が遊離してきてその一部が揮散する可能性を有する。低分子の有機酸ほど揮散しやすく、揮散を防止するには高分子量の有機酸を用いるのが有利であるが、高分子量すぎると熱現像が起りにくくなるので有機酸の分子量には最適範囲が存在する。有機酸の分子量は150~500が好ましく、より好ましくは300~400である。

【0026】

本発明においては、これら脂肪酸銀の中でも、ベヘン酸銀含有率が好ましくは50モル%以上、より好ましくは85モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上の脂肪酸銀を用いることが好ましい。更に、エルカ酸含有率が2モル%以下、より好ましくは1モル%以下、更に好ましくは0.1モル%以下の脂肪酸銀を用いる事が好ましい。

【0027】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状いずれでもよい。

本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。また、長軸と単軸の長さの比が5以下の短針状、直方体、立方体またはジャガイモ状の不定形粒子も好ましく用いられる。これらの有機銀粒子は長軸と単軸の長さの比が5以上の長針状粒子に比べて熱現像時のカブリが少ないという特徴を有している。特に、長軸と単軸の比が3以下の粒子は塗布膜の機械的安定性が向上し好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方からa、b、cとした(cはbと同じであってもよい。)とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxを求める。

$x = b / a$

【0028】

このようにして200個程度の粒子について x を求め、その平均値 x （平均）としたとき、 x （平均） ≥ 1.5 の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $3.0 \geq x$ （平均） ≥ 1.5 、より好ましくは $15 \geq x$ （平均） ≥ 1.5 である。因みに針状とは $1 \leq x$ （平均） < 1.5 である。

【0029】

りん片状粒子において、 a は b と c を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 a の平均は $0.01 \mu m$ 以上 $0.3 \mu m$ 以下が好ましく $0.1 \mu m$ 以上 $0.23 \mu m$ 以下がより好ましい。 c / b の平均は好ましくは 1 以上 6 以下、より好ましくは 1 以上 4 以下、さらに好ましくは 1 以上 3 以下である。

【0030】

有機銀塩の粒子サイズ分布は单分散であることが好ましい。单分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは 100% 以下、より好ましくは 80% 以下、更に好ましくは 50% 以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。单分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは 100% 以下、より好ましくは 80% 以下、更に好ましくは 50% 以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めるこにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0031】

本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号、欧洲特許公開第0803763A1、欧洲特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号、同2001-163889号、同2001-163890号、同2001-163827号、同2001-33907号、同2001-188313号、同2001-83652号、同2002-6442、同2002-49117号、同2002-31870号、同2002-107868号等を参考にすることができる。

【0032】

なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明では、分散される水分散液中の感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩 1 molに対し 1 mol%以下であることが好ましく、より好ましくは 0.1 mol%以下であり、さらに好ましいのは積極的な感光性銀塩の添加を行わないものである。

【0033】

本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は 1~30モル%の範囲が好ましく、更に 2~20モル%、特に 3~15モル%の範囲が好ましい。混合する際に 2種以上の有機銀塩水分散液と 2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【0034】

本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、ハロゲン化銀も含めた全塗布銀量として 0.1~5.0g/m²が好ましく、より好ましくは 0.3~3.0g/m²、さらに好ましくは 0.5~2.0g/m²である。特に、画像保存性を向上させるためには、全塗布銀量が 1.8g/m²以下、より好ましくは 1.6g/m²であることが好ましい。本発明の好ましい還元剤を使用すれば、このような低銀量においても十分な画像濃度を得ることが可能である。

【0035】

(還元剤の説明)

本発明の熱現像感光材料には有機銀塩のための還元剤を含む。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質(好ましくは有機物質)であってよい。このような還元剤の例は、特開平11-65021号の段落番号 0043~0045や、欧州特許公開第0803764A1号の第 7 ページ第 34 行~第 18 ページ第 12 行に記載されている。

これらの還元剤は熱現像中にその一部が揮散する可能性を有する。還元剤は低

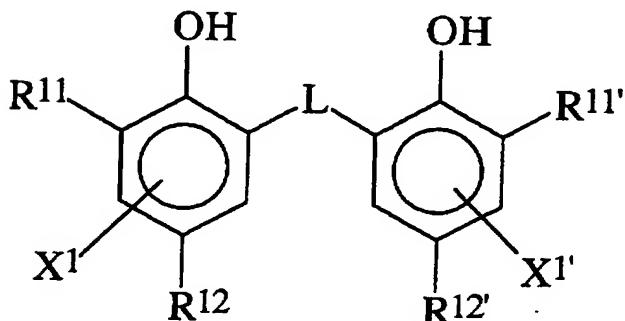
分子ほど揮散しやすく、揮散を防止するには高分子量にするのが有利であるが、高分子量すぎると熱現像が起りにくくなる。ビス体にして高分子量化した還元剤は活性を落とすことなく揮散を抑制することができる出好ましい。本発明において、特にフェノール性水酸基のオルト位に置換基を有するビスフェノール系還元剤が好ましく、分子量は200～500が好ましく、より好ましくは250～400である。

本発明における還元剤としては、下記一般式(R)で表される化合物がより好ましい。

一般式(R)

【0036】

【化13】



【0037】

(一般式(R)において、R¹¹およびR^{11'}は各々独立に炭素数1～20のアルキル基を表す。R¹²およびR^{12'}は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。Lは-S-基または-CH₂R¹³-基を表す。R¹³は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表す。X¹およびX^{1'}は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。)

【0038】

一般式(R)について詳細に説明する。

R¹¹およびR^{11'}は各々独立に置換または無置換の炭素数1～20のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、ア

リールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ウレイド基、ウレタン基、ハロゲン原子等があげられる。

【0039】

R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基であり、 X^1 および $X^{1'}$ も各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

【0040】

L は $-S-$ 基または $-CHR^{13}-$ 基を表す。 R^{13} は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。 R^{13} の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。アルキル基の置換基の例は R^{11} の置換基と同様の基があげられる。

【0041】

R^{11} および $R^{11'}$ として好ましくは炭素数3～15の2級または3級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 t -アミル基、 t -オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。 R^{11} および $R^{11'}$ としてより好ましくは炭素数4～12の3級アルキル基で、その中でも t -ブチル基、 t -アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、 t -ブチル基が最も好ましい。

【0042】

R^{12} および $R^{12'}$ として好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、 t -アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 t -ブチル基である。

X^1 および $X^{1'}$ は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

【0043】

Lは好ましくは-CH R^{13} -基である。

R^{13} として好ましくは水素原子または炭素数1～15のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。R 13 として特に好ましいのは水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。

【0044】

R^{13} が水素原子である場合、 R^{12} および $R^{12'}$ は好ましくは炭素数2～5のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

R^{13} が炭素数1～8の1級または2級のアルキル基である場合、 R^{12} および $R^{12'}$ はメチル基が好ましい。 R^{13} の炭素数1～8の1級または2級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

R^{11} 、 $R^{11'}$ 、 R^{12} および $R^{12'}$ がいずれもメチル基である場合には、 R^{13} は2級のアルキル基であることが好ましい。この場合 R^{13} の2級アルキル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

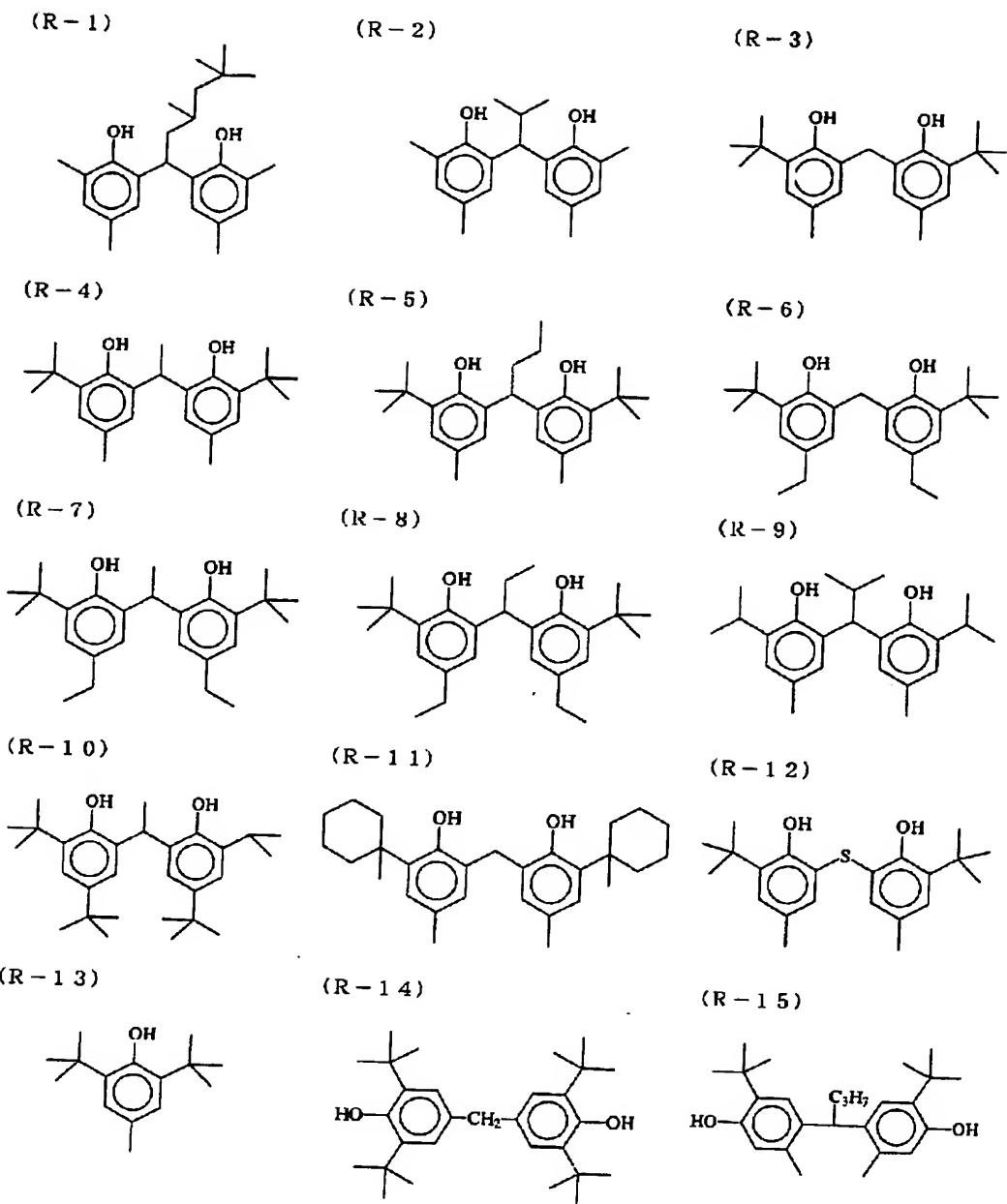
上記還元剤は R^{11} 、 $R^{11'}$ 、 R^{12} 、 $R^{12'}$ および R^{13} の組み合わせにより、熱現像性、現像銀色調などが異なる。2種以上の還元剤を組み合わせることでこれらを調整することができるため、目的によっては2種以上を組み合わせて使用することが好ましい。

【0045】

以下に本発明の一般式(R)で表される化合物をはじめとする本発明の還元剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0046】

【化14】



【0047】

上記以外の本発明の好ましい還元剤の例は特開2001-188314号、同2001-209145号、同2001-350235号、同2002-156727号に記載された化合物である。

本発明において還元剤の添加量は $0.1\sim3.0\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $0.2\sim1.5\text{ g/m}^2$ で、さらに好ましくは $0.3\sim1.0\text{ g/m}^2$ である。画像形

成層を有する面の銀1モルに対しては5~50%モル含まれることが好ましく、より好ましくは8~30モル%であり、10~20モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

【0048】

還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させててもよい。

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクロレジルフオスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0049】

また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。上記ミル類では分散媒体としてジルコニア等のビーズが使われるのが普通であり、これらのビーズから溶出するZr等が分散物中に混入することがある。分散条件にもよるが通常は1 ppm~1000 ppmの範囲である。感材中のZrの含有量が銀1 g当たり0.5 mg以下であれば実用上差し支えない。

水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることが好ましい。

本発明において還元剤は固体分散物として使用することが好ましい。

【0050】

(色調剤の説明)

本発明の熱現像感光材料は、色調剤を含有するのが好ましい。

色調剤については、特開平10-62899号の段落番号0054~0055、欧州特許公開第0803764A1号の第21ページ第23~48行、特開2000-356317号や特開2000-187298

号に記載されており、具体的には、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-t-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジン）；フタラジン類とフタル酸類との組合せが知られている。

【0051】

本発明においては、色調剤としてフタラジン類とフタル酸類の組合せを用いるのが好ましい。

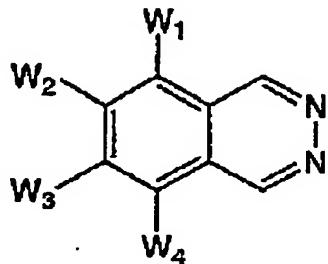
【0052】

フタラジン類としては、一般式（I）で表される化合物より選ばれる化合物が好ましい。

【0053】

【化15】

一般式(I)



【0054】

一般式（I）において、W₁、W₂、W₃、W₄ はそれぞれ水素原子または1価の置換基を表し、これらのうち少なくとも1個は1価の置換基である。

【0055】

$W_1 \sim W_4$ で表される置換基としては、例えばアルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチル、エチル、n-プロピル、i s o-プロピル、n-ブチル、i s o-ブチル、t e r t-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～12、特に好ましくは2～8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニル等が挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～10、特に好ましくは炭素数0～6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16であり、特に好ましくは炭素数7～10であり、例えばフェニルオキシカルボルなどが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙

げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～16、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル、トシル、などが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、ブチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましく

は炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基（例えばイミダゾリル、ピリジル、フリル、ピペリジル、モルホリノなどが挙げられる。）などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されていてもよい。

【0056】

$W_1 \sim W_4$ として、好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子である。

【0057】

$W_1 \sim W_4$ で表される基で最も好ましいものは、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、少なくとも1個が炭素数1～4のアルキル基であることが好ましい。さらに $W_1 \sim W_4$ で表される基のうち、2個または3個が水素原子を表すことが好ましい。

【0058】

本発明の一般式（I）の化合物における $W_1 \sim W_4$ で表される1価の置換基はさらに置換されていても良く、好ましい置換基の例としては、 $W_1 \sim W_4$ の例として上記に例示されたものの水素原子を除いた例が挙げられる。

【0059】

また、 $W_1 \sim W_4$ のうちの隣接する2個は互いに結合して環を形成してもよく、このような環としてはベンゼン環、1,3-ジオキソレン環などが挙げられる。

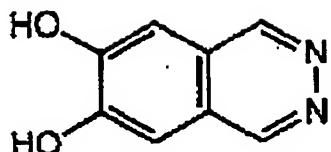
【0060】

以下に本発明の一般式（I）の化合物の代表例を挙げるが、本発明はこれに限定されない。

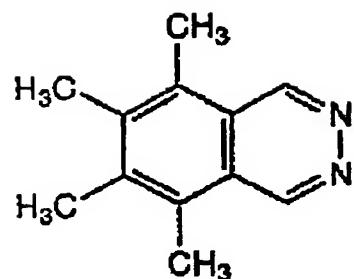
【0061】

【化16】

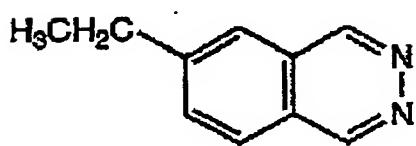
I-1



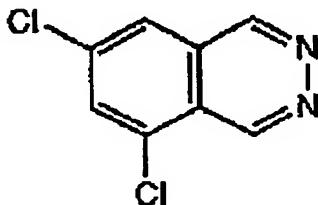
I-2



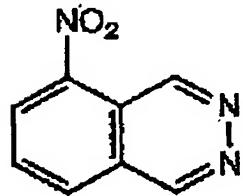
I-3



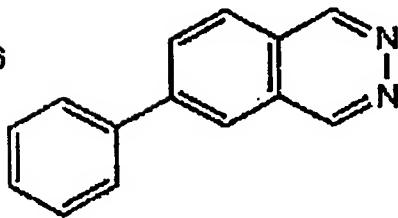
I-4



I-5



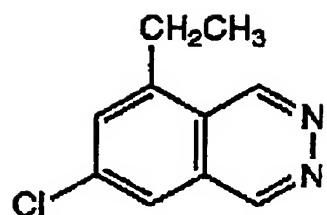
I-6



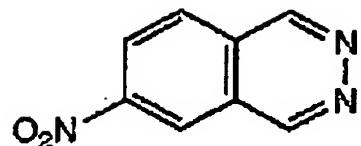
【0062】

【化17】

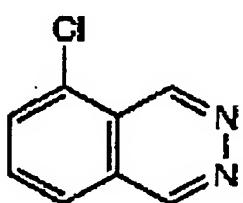
I-7



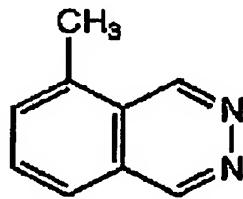
I-8



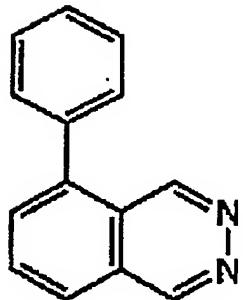
I-9



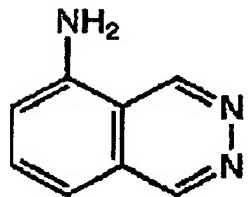
I-10



I-11



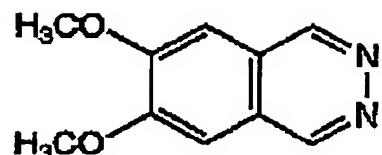
I-12



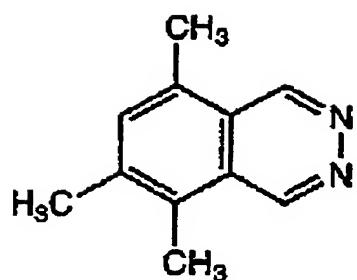
【0063】

【化18】

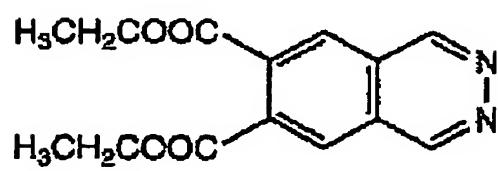
I-13



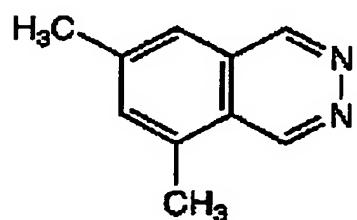
I-14



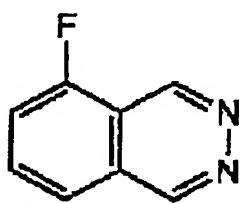
I-15



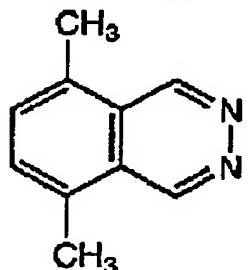
I-16



I-17



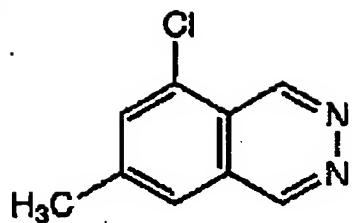
I-18



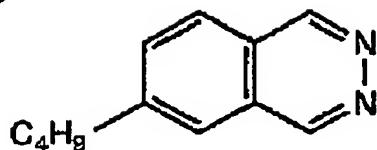
【0064】

【化19】

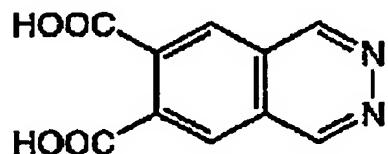
I-19



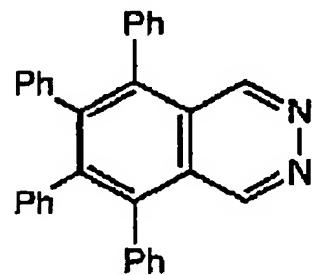
I-20



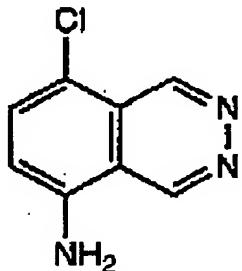
I-21



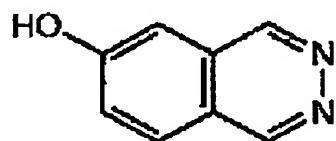
I-22



I-23



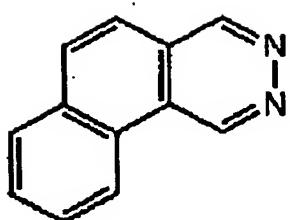
I-24



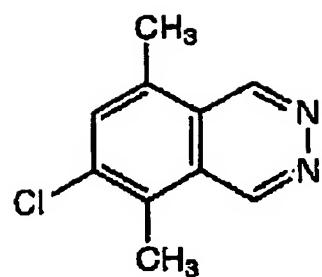
【0065】

【化20】

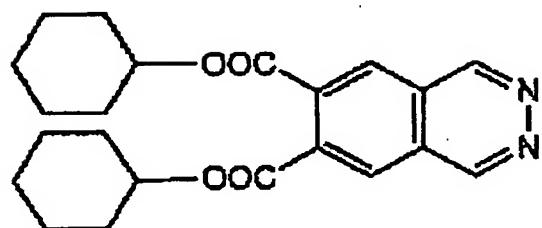
I - 25



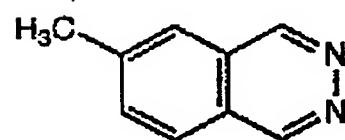
I - 26



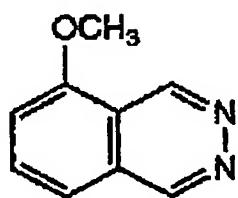
I - 27



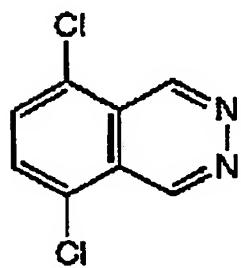
I - 28



I - 29



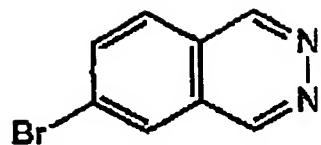
I - 30



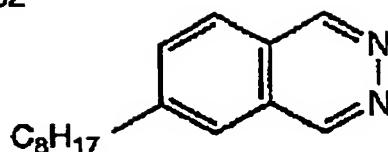
【0066】

【化21】

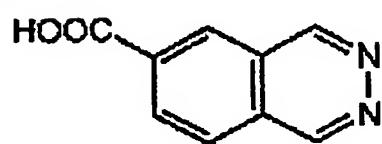
I - 31



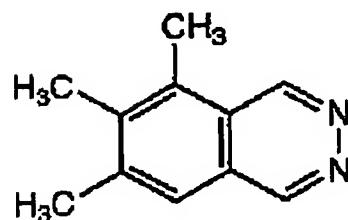
I - 32



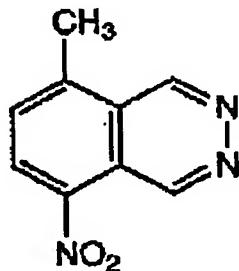
I - 33



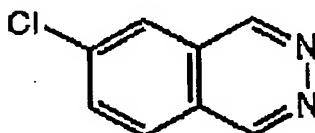
I - 34



I - 35



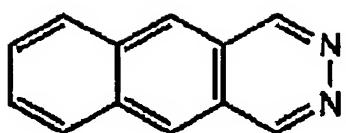
I - 36



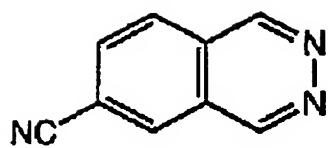
【0067】

【化22】

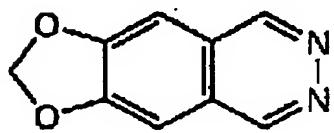
I-37



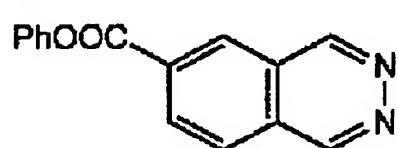
I-38



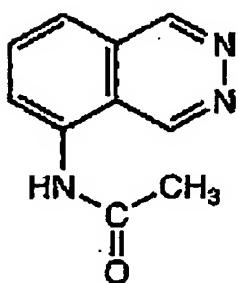
I-39



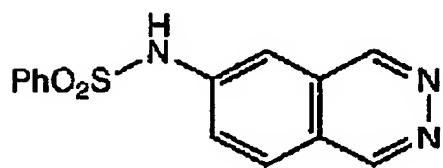
I-40



I-41



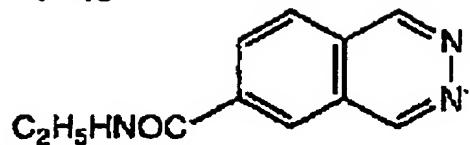
I-42



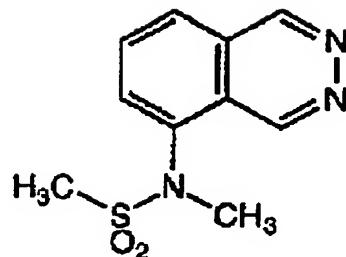
【0068】

【化 2 3】

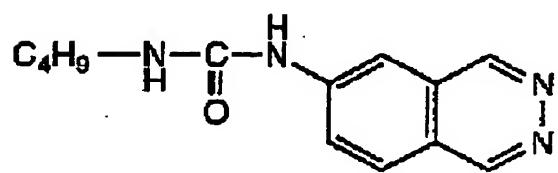
I - 43



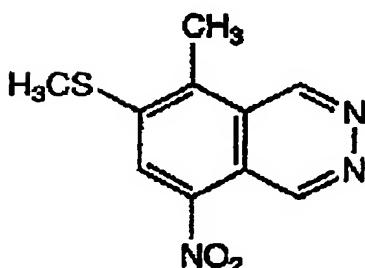
I - 44



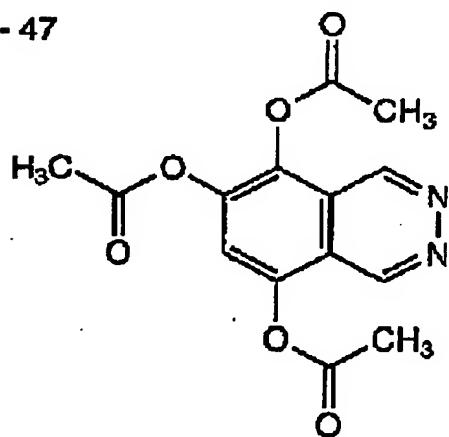
1-45



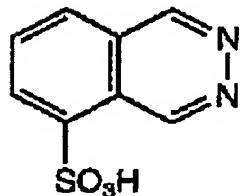
1 = 46



1-47



1 - 48



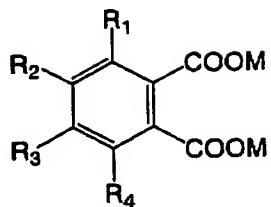
[0069]

本発明においては、次の一般式 (II) で表されるフタル酸類を用いるのが好ましい。

[0 0 7-0]

【化24】

一般式 (II)



【0071】

一般式 (II) 中、 $R_1 \sim R_4$ は水素原子または1価の置換基を表す。但し、 $R_1 \sim R_4$ の3個が水素原子の時、残る1価の置換基はメチル基以外である。Mは水素原子またはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、もしくはホスホニウム基を表す。

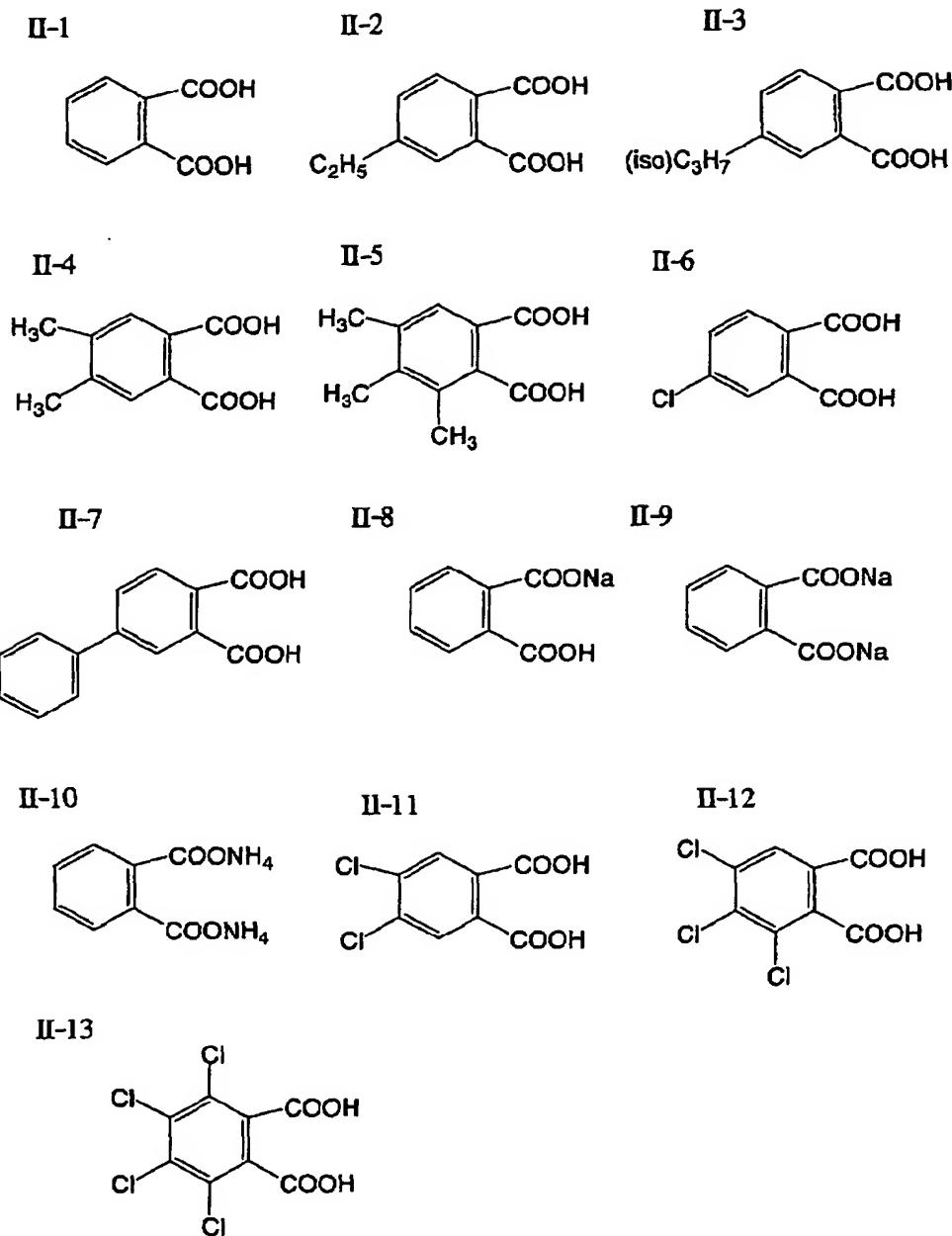
【0072】

一価の置換基としては、上記の $W_1 \sim W_4$ の置換基で挙げた基と同じ範囲の基より選ばれた置換基より選ばれる。

以下に本発明の一般式 (II) の化合物の代表例を挙げるが、本発明はこれに限定されない。

【0073】

【化25】



【0074】

(現像促進剤の説明)

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開2000-267222号明細書や特開2000-330234号明細書等に記載の一般式(A)で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開平2001-92075記載の一般式(II)で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-62895号明細書や特開平11-15116号明細書等

に記載の一般式（I）、特開2002-156727号の一般式（D）や特願2001-074278号明細書に記載の一般式（1）で表されるヒドラジン系の化合物、特開2001-264929号明細書に記載されている一般式（2）で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して0.1～20モル%の範囲で使用され、好ましくは0.5～10モル%の範囲で、より好ましくは1～5モル%の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられるが、特に固体分散物または乳化分散物として添加することが好ましい。乳化分散物として添加する場合、常温で固体である高沸点溶剤と低沸点の補助溶剤を使用して分散した乳化分散物として添加するか、もしくは高沸点溶剤を使用しない所謂オイルレス乳化分散物として添加することが好ましい。

【0075】

本発明においては、特開2002-156727号明細書に記載の一般式（D）で表されるヒドラジン系の化合物および特開2001-264929号明細書に記載されている一般式（2）で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物がより好ましい。

【0076】

本発明の特に好ましい現像促進剤は下記一般式（A-1）および（A-2）で表される化合物である。

一般式（A-1）



（式中、Q1は炭素原子で-NHNH-Q2と結合する芳香族基、またはヘテロ環基を表し、Q2はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、またはスルファモイル基を表す。）

【0077】

一般式（A-1）において、Q1で表される芳香族基またはヘテロ環基としては5～7員の不飽和環が好ましい。好ましい例としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1,2,4-トリアジン環、1,3,5-トリアジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1,2,3-トリアゾール環、1,2,4-トリアゾール環、テトラゾール環、1,3,4-チアジアゾール環、1,2,4-チアジアゾール環、1,2,5-チアジ

アゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 5-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、チオフェン環などが好ましく、さらにこれらの環が互いに縮合した縮合環も好ましい。

【0078】

これらの環は置換基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それらの置換基は同一であっても異なっていてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、およびアシル基を挙げることができる。これらの置換基が置換可能な基である場合、さらに置換基を有してもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、およびアシルオキシ基を挙げることができる。

【0079】

Q2で表されるカルバモイル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のカルバモイル基であり、例えば、無置換カルバモイル、メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-プロピルカルバモイル、N-sec-ブチルカルバモイル、N-オクチルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N-tert-ブチルカルバモイル、N-ドデシルカルバモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)カルバモイル、N-オクタデシルカルバモイル、N-(3-(2,4-tert-ペンチルフェノキシ)プロピル)カルバモイル、N-(2-ヘキシルデシル)カルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N-(4-ドデシルオキシフェニル)カルバモイル、N-(2-クロロ-5-

ドデシルオキシカルボニルフェニル)カルバモイル、N-ナフチルカルバモイル、N-3-ピリジルカルバモイル、N-ベンジルカルバモイルが挙げられる。

【0080】

Q2で表されるアシル基は、好ましくは炭素数1~50、より好ましくは炭素数6~40のアシル基であり、例えば、ホルミル、アセチル、2-メチルプロパノイル、シクロヘキシルカルボニル、オクタノイル、2-ヘキシルデカノイル、ドデカノイル、クロロアセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル、2-ヒドロキシメチルベンゾイルが挙げられる。Q2で表されるアルコキシカルボニル基は、好ましくは炭素数2~50、より好ましくは炭素数6~40のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソブチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニルが挙げられる。

【0081】

Q2で表されるアリールオキシカルボニル基は、好ましくは炭素数7~50、より好ましくは炭素数7~40のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル、4-オクチルオキシフェノキシカルボニル、2-ヒドロキシメチルフェノキシカルボニル、4-ドデシルオキシフェノキシカルボニルが挙げられる。Q2で表されるスルホニル基は、好ましくは炭素数1~50、より好ましくは炭素数6~40のスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル、ブチルスルホニル、オクチルスルホニル、2-ヘキサデシルスルホニル、3-ドデシルオキシプロピルスルホニル、2-オクチルオキシ-5-tert-オクチルフェニルスルホニル、4-ドデシルオキシフェニルスルホニルが挙げられる。

【0082】

Q2で表されるスルファモイル基は、好ましくは炭素数0~50、より好ましくは炭素数6~40のスルファモイル基で、例えば、無置換スルファモイル、N-エチルスルファモイル基、N-(2-エチルヘキシル)スルファモイル、N-デシルスルファモイル、N-ヘキサデシルスルファモイル、N-(3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピル)スルファモイル、N-(2-クロロ-5-ドデ

シルオキシカルボニルフェニル) スルファモイル、N-(2-テトラデシルオキシフェニル) スルファモイルが挙げられる。Q2で表される基は、さらに、置換可能な位置に前記のQ1で表される5~7員の不飽和環の置換基の例として挙げた基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それ等の置換基は同一であっても異なっていてもよい。

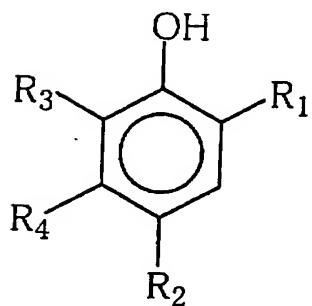
【0083】

次に、式(A-1)で表される化合物の好ましい範囲について述べる。Q1としては5~6員の不飽和環が好ましく、ベンゼン環、ピリミジン環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、およびこれらの環がベンゼン環もしくは不飽和ヘテロ環と縮合した環が更に好ましい。また、Q2はカルバモイル基が好ましく、特に窒素原子上に水素原子を有するカルバモイル基が好ましい。

一般式(A-2)

【0084】

【化26】



【0085】

一般式(A-2)においてR₁はアルキル基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基を表す。R₂は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、炭酸エステル基を表す。R₃、R₄は

それぞれ一般式（A-1）の置換基例で挙げたベンゼン環に置換可能な基を表す。R₃とR₄は互いに連結して縮合環を形成してもよい。

R₁は好ましくは炭素数1～20のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基など）、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、メチルウレイド基、4-シアノフェニルウレイド基など）、カルバモイル基（n-ブチルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、2-クロロフェニルカルバモイル基、2, 4-ジクロロフェニルカルバモイル基など）でアシルアミノ基（ウレイド基、ウレタン基を含む）がより好ましい。R₂は好ましくはハロゲン原子（より好ましくは塩素原子、臭素原子）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、ブトキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-デシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基など）、アリールオキシ基（フェノキシ基、ナフトキシ基など）である。R₃は好ましくは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基であり、ハロゲン原子がもっとも好ましい。R₄は水素原子、アルキル基、アシルアミノ基が好ましく、アルキル基またはアシルアミノ基がより好ましい。これらの好ましい置換基の例はR₁と同様である。R₄がアシルアミノ基である場合R₄はR₃と連結してカルボスチリル環を形成することも好ましい。

【0086】

一般式（A-2）においてR₃とR₄が互いに連結して縮合環を形成する場合、縮合環としてはナフタレン環が特に好ましい。ナフタレン環には一般式（A-1）で挙げた置換基例と同じ置換基が結合していてもよい。一般式（A-2）がナフトール系の化合物であるとき、R₁はカルバモイル基であることが好ましい。その中でもベンゾイル基であることが特に好ましい。R₂はアルコキシ基、アリールオキシ基であることが好ましく、アルコキシ基であることが特に好ましい。

【0087】

以下、本発明の現像促進剤の好ましい具体例を挙げる。本発明はこれらに限定されるものではない。

【0088】

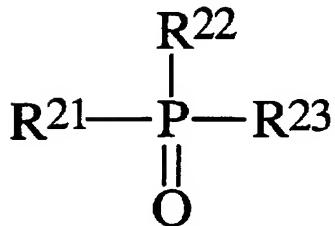
またはアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、>N-H基を持たず、>N-Ra（RaはH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、>N-H基を持たず、>N-Ra（RaはH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、>N-H基を持たず、>N-Ra（RaはH以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

本発明で、特に好ましい水素結合性の化合物は下記一般式（D）で表される化合物である。

一般式（D）

【0090】

【化28】



【0091】

一般式（D）においてR²¹ないしR²³は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。R²¹ないしR²³が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソブロピル基、t-ブチル基、t-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

R^{21} ないし R^{23} のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。アリール基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3, 5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブロキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、N-メチル-N-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基等が挙げられる。

【0092】

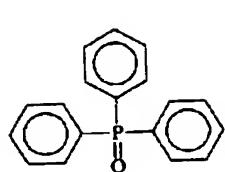
R^{21} ないし R^{23} としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点では R^{21} ないし R^{23} のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点では R^{21} ないし R^{23} が同一の基である場合が好ましい。

以下に本発明における一般式(D)の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

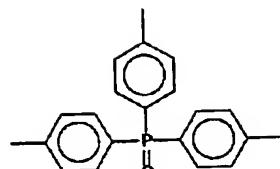
【0093】

【化29】

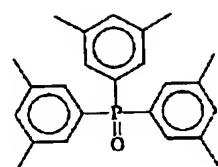
(D-1)



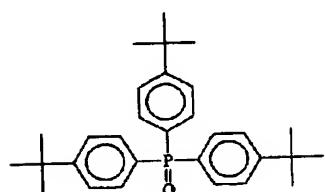
(D-2)



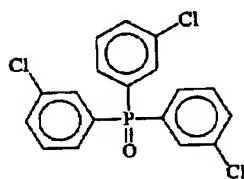
(D-3)



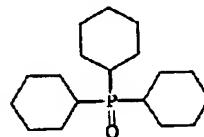
(D-4)



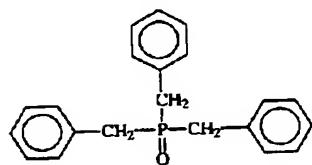
(D-5)



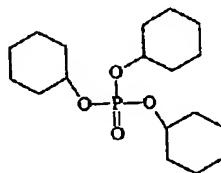
(D-6)



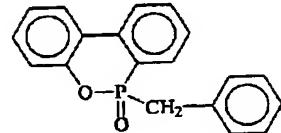
(D-7)



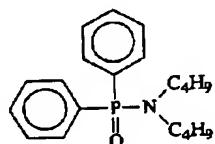
(D-8)



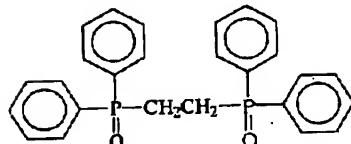
(D-9)



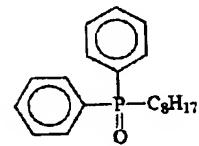
(D-10)



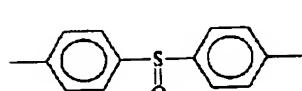
(D-11)



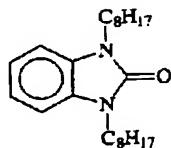
(D-12)



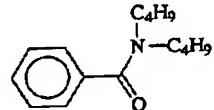
(D-13)



(D-14)



(D-15)



【0094】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に欧洲特許1096310号明細書、特開2002-156727号、特願2001-124796号に記載のもののがあげられる。

本発明の一般式(D)の化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することが

できるが、固体分散物として使用することが好ましい。本発明の化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と本発明の一般式(D)の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明の一般式(D)の化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグラインダーミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

本発明の一般式(D)の化合物は還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましくは20～100モル%の範囲である。

【0095】

(ハロゲン化銀の説明)

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀、ヨウ化銀を用いることができる。その中でも臭化銀およびヨウ臭化銀が好ましい。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀、臭化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀やヨウ化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0096】

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217～0224に記載されている方法

、特開平11-352627、特開2000-347335号記載の方法も好ましい。

[0097]

感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.12\text{ }\mu\text{m}$ 以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の投影面積（平板粒子の場合は主平面の投影面積）と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

[0098]

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT.Tani; J.Imaging Sci., 29, 165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

[0099]

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1～18族までを示す）の第8族～第10族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第8族～第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018～0024、特開平11-119374号段落番号0227～0240に記載されている。

[0 1 0 0]

$[\text{CN}]_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。

【0101】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【0102】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【0103】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀1モル当たり 1×10^{-5} モル以上 1×10^{-2} モル以下が好ましく、より好ましくは 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-3} モル以下である。

【0104】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【0105】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量

の9.6質量%を添加した後から開始してもよく、9.8質量%添加した後から開始するのがより好ましく、9.9質量%添加した後が特に好ましい。

【0106】

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄(II)の銀塩は、AgIよりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

【0107】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子(例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号段落番号0046～0050、特開平11-65021号段落番号0025～0031、特開平11-119374号段落番号0242～0250に記載されている。

【0108】

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持することが必要であり、分子量は、10,000～1,000,000のゼラチンを使用することが好ましい。また、ゼラチンの置換基をフル化処理することも好ましい。これらのゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、粒子形成時に使用することが好ましい。

【0109】

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103～0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、歐州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特開2001-272747号、

特開2001-290238号、特開2002-23306号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成が終了する前までの時期である。

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6} \sim 1$ モルが好ましく、さらに好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-1}$ モルである。

【0110】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

【0111】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、特開平11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式 (II), (III), (IV)で示される化合物がより好ましい。

【0112】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、上記カルコゲン増感と組み合わせて、あるいは単独で金増感法にて化学増感されていることが好ましい。金増感剤としては、金の価数が+1価または+3価が好ましく、金増感剤としては通常用いられる金化合物が好ましい。代表的な例としては塩化金酸、臭化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムブロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールドなどが好ましい。また、米国特許第5858637号、特願2001-79

450号に記載の金増感剤も好ましく用いられる。

【0113】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。

本発明で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モル程度を用いる。

金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} モルから 10^{-3} モル、より好ましくは 10^{-6} モル～ 5×10^{-4} モルである。

本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5～8、pAgとしては6～11、温度としては40～95℃程度である。

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0114】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、還元剤を用いることが好ましい。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素が好ましく、その他に塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることが好ましい。還元増感剤の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でも良い。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することが好ましく、粒子形成中に銀イオンのシングルアディション部分を導入することにより還元増感することも好ましい。

【0115】

本発明における感光性ハロゲン化銀乳剤は、1光子で2電子を発生させる化合物としてFED増感剤(Fragmentable electron donorating sensitizer)を含有することが好ましい。FED増感剤と

しては、米国特許第5747235号、同5747236、同6054260号、同5994051号、特願2001-86161号に記載の化合物が好ましい。FED増感剤の添加する工程としては結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でも好ましい。添加量としては、種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} モルから 10^{-1} モル、より好ましくは 10^{-6} モル～ 5×10^{-2} モルである。

【0116】

本発明に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で $0.21\log E$ 以上の差を持たせることが好ましい。

【0117】

感光性ハロゲン化銀の添加量は、感材 1m^2 当たりの塗布銀量で示して、 $0.03\sim0.6\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、 $0.05\sim0.4\text{g}/\text{m}^2$ であることがさらに好ましく、 $0.07\sim0.3\text{g}/\text{m}^2$ であることが最も好ましく、有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀は 0.01モル 以上 0.5モル 以下が好ましく、より好ましくは 0.02モル 以上 0.3モル 以下、さらに好ましくは 0.03モル 以上 0.2モル 以下である。

【0118】

別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節

のために好ましい方法である。

【0119】

本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーナーへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F.Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0120】

(バインダーの説明)

本発明の有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーを使用してもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ（ビニルアルコール）類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ（ビニルピロリドン）類、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）類、ポリ（メチルメタクリル酸）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（メタクリル酸）類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（オレフィン）類、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルションから被覆形成してもよい。

【0121】

本発明では、有機銀塩を含有する層に併用できるバインダーのガラス転移温度は0℃以上80℃以下である（以下、高T_gバインダーということあり）ことが好ましく、10℃～70℃であることがより好ましく、15℃以上60℃以下で

あることが更に好ましい。

【0122】

なお、本明細書においてTgは下記の式で計算した。

$$1/Tg = \sum (X_i/T_{gi})$$

ここでは、ポリマーはi=1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。Xiはi番目のモノマーの重量分率 ($\sum X_i = 1$)、Tgiはi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度（絶対温度）である。ただし \sum はi=1からnまでの和をとる。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値 (Tgi) はPolymer Handbook (3rd Edition) (J. Brandrup, E.H. Immergut著 (Wiley-Interscience, 1989))の値を採用した。

【0123】

バインダーは必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が20°C以上のものとガラス転移温度が20°C未満のものを組み合わせて用いてもよい。Tgの異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均Tgが上記の範囲にはいることが好ましい。

【0124】

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布、乾燥して被膜を形成させることが好ましい。

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒(水溶媒)に可溶または分散可能である場合に、特に25°C 60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0125】

ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコ

ール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【0126】

なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0127】

また「25°C 60%RHにおける平衡含水率」とは、25°C 60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W1と25°Cで絶乾状態にあるポリマーの重量W0を用いて以下のように表すことができる。

$$25^{\circ}\text{C} 60\% \text{RH} \text{における平衡含水率} = [(W1 - W0) / W0] \times 100 \text{ (質量\%)} \\$$

【0128】

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。

【0129】

本発明のバインダーポリマーの25°C 60%RHにおける平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%以上1.5質量%以下、さらに好ましくは0.02質量%以上1質量%以下が望ましい。

【0130】

本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶な疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどいざれでもよいが、ラテックス分散した粒子がより好ましい。分散粒子の平均粒径は1~5000nm、好ましくは5~1000nmの範囲で、より好ましくは10~500nmの範囲、さらに好ましくは50~200nmの範囲である。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。単分散の粒径分布を持つものを2種以上混合して使用することも塗布液の物性を制御する上で好ましい使用法である。

【0131】

本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ（エステル）類、ゴム類（例えばSBR樹脂）、ポリ（ウレタン）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（オレフィン）類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～200000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。また、架橋性のポリマーラテックスは特に好ましく使用される。

【0132】

（ラテックスの具体例）

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。Tgはガラス転移温度を表す。

【0133】

P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス（分子量37000、Tg61°C）

P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス（分子量40000、Tg59°C）

P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス（架橋性、Tg-17°C）

P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス（架橋性、Tg17°C）

P-5;-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス（架橋性、Tg24°C）

P-6;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス（架橋性）

P-7;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス（架橋性、Tg29°C）

P-8;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス（架橋性）

P-9;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス（架橋性）

P-10;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)

P-11;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)

P-12;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)

P-13;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス(分子量130000, Tg43°C)

P-14;-MMA(63)-EA(35)-AA(2)のラテックス(分子量33000, Tg47°C)

P-15;-St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性, Tg23°C)

P-16;-St(69.5)-Bu(27.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性, Tg20.5°C)

【0134】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA；メチルメタクリレート, EA；エチルアクリレート、MAA；メタクリル酸, 2EHA；2-エチルヘキシルアクリレート, St；ステレン, Bu；ブタジエン, AA；アクリル酸, DVB；ジビニルベンゼン, VC；塩化ビニル, AN；アクリロニトリル, VDC；塩化ビニリデン, Et；エチレン, IA；イタコン酸。

【0135】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635, 4718, 4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811, 814, 821, 820, 857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(エステル)類の例としては、FINETEX ES650、611、675、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリ(ウレタン)類の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、410、438C、2507(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニル)類の例としては、G351、G576(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニリデン)類の例としては、L502、L513(以上旭化成工業(株)製)など、ポリ(オレフィン)類の例としては、ケミパールS120、SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げができる。

【0136】

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0137】

(好ましいラテックス)

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60～95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60～99質量%であることが好ましい。また、本発明のポリマーラッテクスはアクリル酸またはメタクリル酸をスチレンとブタジエンの和に対して1～6質量%含有することが好ましく、より好ましくは2～5質量%含有する。本発明のポリマーラテックスはアクリル酸を含有することが好ましい。

【0138】

本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン酸共重合体のラテックスとしては、前記のP-3～P-8,15、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx4 16等が挙げられる。

【0139】

本発明の感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

【0140】

本発明の有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスを用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10～10/1、より好ましくは1/3～5/1の範囲、さらに好ましくは1/1～3/1の範囲である。

【0141】

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー

/ハロゲン化銀の重量比は400~5、より好ましくは200~10の範囲である。

【0142】

本発明の画像形成層の全バインダー量は好ましくは0.2~30g/m²、より好ましくは1~15g/m²、さらに好ましくは2~10g/m²の範囲である。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

(好ましい塗布液の溶媒)

【0143】

本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒(ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。)は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50質量%以上、より好ましくは70質量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水の他、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある(数値は質量%)。

【0144】

(かぶり防止剤の説明)

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は特開平10-62899号の段落番号0070、欧州特許公開第0803764A1号の第20頁第57行~第21頁第7行に記載の特許のもの、特開平9-281637号、同9-329864号記載の化合物、米国特許6,083,681号、同6,083,681号、欧州特許1048975号に記載の化合物が挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、これらについては、特開平11-65021号の段落番号0111~0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特開2000-284399号の式(P)で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号の一般式(II)で表される有機ポリハロゲン化合物、特開2001-31644号および特開2001-33911号に記載の有機ポ

リハロゲン化合物が好ましい。

【0145】

(ポリハロゲン化合物の説明)

以下、本発明で好ましい有機ポリハロゲン化合物について具体的に説明する。

本発明に用いられる有機ポリハロゲン化合物は、熱現像中にその一部が揮散する可能性を有する。有機ポリハロゲン化合物は融点が低いほどほど揮散しやすく、揮散を防止するには融点の高い化合物が有利であるのが、高融点すぎるとかぶり防止効果が低減するので好ましくない。本発明において、有機ポリハロゲン化合物は、融点は125°C～200°Cが好ましく、より好ましくは130°C～175°Cである。

【0146】

本発明の好ましいポリハロゲン化合物は下記一般式 (H) で表される化合物である。

一般式 (H)



一般式 (H) において、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z₁およびZ₂はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子求引性基を表す。

一般式 (H) においてQは好ましくはアリール基またはヘテロ環基である。

一般式 (H) において、Qがヘテロ環基である場合、窒素原子を1ないし2含有する含窒素ヘテロ環基が好ましく、2-ピリジル基、2-キノリル基が特に好ましい。

【0147】

一般式 (H) において、Qがアリール基である場合、Qは好ましくはハメットの置換基定数 σ_p が正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基を表す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216 等を参考にすることができる。このような電子求引性基としては、例えばハロゲン原子(フッ素原子 (σ_p 値: 0. 06)、塩素原子 (σ_p 値: 0. 23)、臭素原子 (σ_p 値: 0. 23)、ヨウ素原子 (σ_p 値: 0. 18))、トリハロメチル基(トリブロモメチル (σ_p 値: 0. 29)、トリク

クロロメチル (σ_p 値: 0.33)、トリフルオロメチル (σ_p 値: 0.54)) 、シアノ基 (σ_p 値: 0.66)、ニトロ基 (σ_p 値: 0.78)、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基 (例えば、メタンスルホニル (σ_p 値: 0.72))、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基 (例えば、アセチル (σ_p 値: 0.50)、ベンゾイル (σ_p 値: 0.43))、アルキニル基 (例えば、 $C \equiv C H$ (σ_p 値: 0.23))、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル (σ_p 値: 0.45)、フェノキシカルボニル (σ_p 値: 0.44))、カルバモイル基 (σ_p 値: 0.36)、スルファモイル基 (σ_p 値: 0.57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等があげられる。 σ_p 値としては好ましくは 0.2 ~ 2.0 の範囲で、より好ましくは 0.4 から 1.0 の範囲である。電子求引性基として特に好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基で、なかでもカルバモイル基が最も好ましい。

【0148】

X は、好ましくは電子求引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

Y は好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表し、より好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ であり、特に好ましくは $-SO_2-$ である。n は、0 または 1 を表し、好ましくは 1 である。

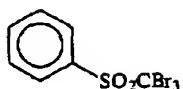
【0149】

以下に本発明の一般式 (H) の化合物の具体例を示す。

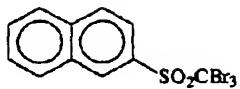
【0150】

【化30】

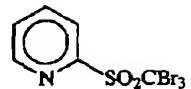
(H-1)



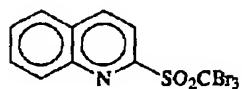
(H-2)



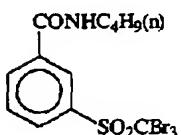
(H-3)



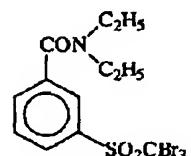
(H-4)



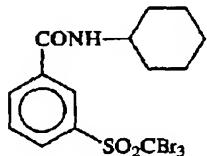
(H-5)



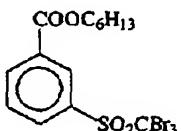
(H-6)



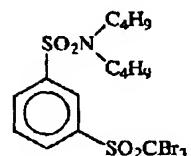
(H-7)



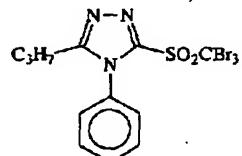
(H-8)



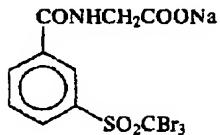
(H-9)



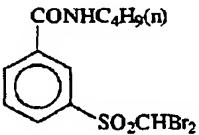
(H-10)



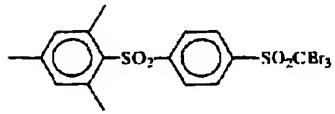
(H-11)



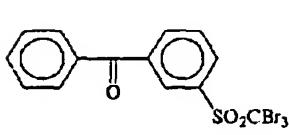
(H-12)



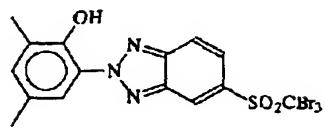
(H-13)



(H-14)



(H-15)



【0151】

上記以外の本発明の好ましいポリハロゲン化合物としては特開2001-31644号、同2001-56526号、同2001-209145号に記載の化合物が挙げられる。

本発明の一般式 (H) で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩 1 モルあたり、 10^{-4} ~1 モルの範囲で使用することが好ましく、より好ましくは 10^{-3} ~0.5 モルの範囲で、さらに好ましくは 1×10^{-2} ~0.2 モルの範囲で使用

することが好ましい。

本発明において、カブリ防止剤を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

【0152】

(その他のかぶり防止剤)

その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号段落番号0113の水銀(II)塩、同号段落番号0114の安息香酸類、特開2000-206642号のサリチル酸誘導体、特開2000-221634号の式(S)で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号の一般式(III)で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

【0153】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり 1×10^{-6} モル以上2モル以下が好ましく、 1×10^{-3} モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0154】

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、

ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067～0069、特開平10-186572号の一般式(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号0033～0052、欧洲特許公開第0803764A1号の第20ページ第36～56行に記載されている。その中でも特開平9-297367号、特開平9-304875号、特開2001-100358号、特願2001-104213号、特願2001-104214等に記載されているメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0155】

(その他の添加剤)

本発明の感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号段落番号0117、超硬調画像形成のための超硬調化剤やその添加方法や量については、同号段落番号0118、特開平11-223898号段落番号0136～0193、特開平2000-284399号の式(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号記載の一般式(III)～(V)の化合物(具体的な化合物:化21～化24)、硬調化促進剤については特開平11-65021号段落番号0102、特開平11-223898号段落番号0194～0195に記載されている。

【0156】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有することが好ましい。

【0157】

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化ニリンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化ニリンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸(塩)、ピロリン酸(塩)、オルトリリン酸(塩)、三リン酸(塩)、四リン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化ニリンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリリン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリリン酸ナトリウム、オルトリリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。

五酸化ニリンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料1m²あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～500mg/m²が好ましく、0.5～100mg/m²がより好ましい。

本発明の還元剤、水素結合性化合物、現像促進剤およびポリハロゲン化合物は固体分散物として使用することが好ましく、これらの固体分散物の好ましい製造方法は特開2002-55405号に記載されている。

【0158】

（層構成の説明）

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号段落番号0119～0120、特開2000-171936号に記載されている。

本発明の表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール（PVA）を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン（例えば新田ゼラチン750）、フタル化ゼラチン（例えば新田ゼラチン801）など使用することができる。PVAとしては、特開2000-171936号の段落番号0009～0020に記載のものがあげられ、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203（以上、クラレ（株）製の商品名）などが好ましく挙げられる。保護層（1層当たり）のポリビニルアルコール塗布量（支持体1m²当たり）としては0.3～4.0g/m²が好ましく、0.3～2.0g/m²がより好ましい。

【0159】

特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稻垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聰一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート(33.5質量%)／エチルアクリレー

ト(50質量%)／メタクリル酸(16.5質量%)コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(47.5質量%)／ブタジエン(47.5質量%)／イタコン酸(5質量%)コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(58.9質量%)／2-エチルヘキシルアクリレート(25.4質量%)／スチレン(8.6質量%)／2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.1質量%)／アクリル酸(2.0質量%)コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(64.0質量%)／スチレン(9.0質量%)／ブチルアクリレート(20.0質量%)／2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.0質量%)／アクリル酸(2.0質量%)コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特開2000-267226号明細書の段落番号0021～0025に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号0027～0028に記載の技術、特開2000-19678号明細書の段落番号0023～0041に記載の技術を適用してもよい。表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの10質量%以上90質量%以下が好ましく、特に20質量%以上80質量%以下が好ましい。

表面保護層(1層当たり)の全バインダー(水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む)塗布量(支持体1m²当たり)としては0.3～5.0g/m²が好ましく、0.3～2.0g/m²がより好ましい。

【0160】

本発明の画像形成層塗布液の調製温度は30℃以上65℃以下がよく、さらに好ましい温度は35℃以上60℃未満、より好ましい温度は35℃以上55℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃以上65℃以下で維持されることが好ましい。

【0161】

本発明の画像形成層は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層で構成する場合は有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーとなり、必要により色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含む。二層以上で構成する場合は、第1画像形成層(通常は支持体に隣接した層)中に有機銀塩および感光性ハロゲン化銀を含み、第2画像形成層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。多色感光性熱現像写真材料の構

成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように单一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0162】

本発明の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料（例えばC.I.Pigment Blue 60、C.I.Pigment Blue 64、C.I.Pigment Blue 15:6）を用いることができる。これらについてはWO98/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されている。

【0163】

本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。

【0164】

熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から（1）感光性層の上（支持体よりも遠い側）に設けられる保護層、（2）複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層、（3）感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、（4）感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、（1）または（2）の層として感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、（3）または（4）の層として感光材料に設けられる。

【0165】

アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123～0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

【0166】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.15～2であることが好ましく0.2～1であることがより好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1 g/m²程度である。

【0167】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3°C (deg) 以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）、2-ナフチルベンゾエート等を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【0168】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特開平2001-100363などに記載されている。

このような着色剤は、通常、0.1mg/m²～1 g/m²の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

また、ベース色調を調整するために580～680nmに吸収ピークを有する染料を使用することが好ましい。この目的の染料としては短波長側の吸収強度が小さい特

開平4-359967、同4-359968記載のアゾメチニ系の油溶性染料、特願2002-96797号記載のフタロシアニン系の水溶性染料が好ましい。この目的の染料はいずれの層に添加してもよいが、乳剤面側の非感光層またはバック面側に添加することがより好ましい。

【0169】

本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0170】

(マット剤の説明)

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平11-65021号段落番号0126～0127に記載されている。マット剤は感光材料 1m^2 当たりの塗布量で示した場合、好ましくは $1\sim400\text{mg}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $5\sim300\text{mg}/\text{m}^2$ である。

本発明においてマット剤の形状は定型、不定形のいずれでもよいが好ましくは定型で、球形が好ましく用いられる。平均粒径は $0.5\sim10\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $1.0\sim8.0\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2.0\sim6.0\mu\text{m}$ の範囲である。また、サイズ分布の変動係数としては50%以下であることが好ましく、より好ましくは40%以下、さらに好ましくは、30%以下である。ここで変動係数とは(粒径の標準偏差)／(粒径の平均値)×100で表される値である。また、変動係数が小さいマット剤で平均粒径の比が3より大きいものを2種併用することも好ましい。

また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようでも良いが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格(JIS)P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

【0171】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以

上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。

【0172】

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0173】

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

【0174】

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面pHが7.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは6.6以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。最も好ましいpH範囲は4～6.2の範囲である。膜面pHの調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。

また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面pHの測定方法は、特開2000-284399号明細書の段落番号0123に記載されている。

【0175】

本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としてはT.H.James著 “THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”(Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊)77頁から87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルホニアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルホニアセトアミド)の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニ

ルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0176】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーチャーへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F.Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0177】

本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号段落番号0132、溶剤については同号段落番号0133、支持体については同号段落番号0134、帯電防止又は導電層については同号段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号段落番号0136に、滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061～0064や特願平11-106881号段落番号0049～0062記載されている。

【0178】

本発明においては金属酸化物を含む導電層を有することが好ましい。導電層の導電性材料は金属酸化物中に酸素欠陥、異種金属原子を導入して導電性を高めた金属酸化物が好ましく用いられる。金属酸化物の例としてはZnO、TiO₂、SnO₂が好ましく、ZnOに対してはAl、Inの添加、SnO₂に対してはSb、Nb、P、ハロゲン元素等の添加、TiO₂に対してはNb、Ta等の添加が好ましい。特にSbを添加したSnO₂が好ましい。異種原子の添加量は0.01～30mol%の範囲が好ましく、0.1から10mol%の範囲がより好ましい。金属酸化物の形状は球状、針状、板状いずれでもよいが、導電性付与の効果の点で長軸／単軸比が2.0以上、好ましくは3.0～50の針状粒子がよい。金属酸化物の使用量は好ましくは1mg/m²～1000mg/m²の範囲で、より好ましくは10mg/m²～500mg/m²の範囲、さらに好ましくは20mg/m²～200mg/m²の範囲である。本発明の導電層は乳剤面側、バック面側のいずれに設置してもよいが、支持体とバック層との間に設置することが好ましい。本発明の導電層の具体例は特開平7-29

5146号、特開平11-223901号に記載されている。

本発明においてはフッ素系の界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系界面活性剤の具体例は特開平10-197985号、特開2000-19680号、特開2000-214554号等に記載された化合物があげられる。また、特開平9-281636号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明の熱現像感光材料においては特開2002-82411号、特願2001-242357号および特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤の使用が好ましい。特に特願2001-242357号および特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は水系の塗布液で塗布製造を行う場合、帯電調整能力、塗布面状の安定性、スペリ性の点で好ましく、特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は帯電調整能力が高く使用量が少なくてすむという点で最も好ましい。

本発明においてフッ素系界面活性剤は乳剤面、バック面のいずれにも使用することができ、両方の面に使用することが好ましい。また、前述の金属酸化物を含む導電層と組み合わせて使用することが特に好ましい。この場合には導電層を有する面のフッ素系界面活性剤の使用量を低減もしくは除去しても十分な性能が得られる。

フッ素系界面活性剤の好ましい使用量は乳剤面、バック面それぞれに0.1mg/m²～100mg/m²の範囲で、より好ましくは0.3mg/m²～30mg/m²の範囲、さらに好ましくは1mg/m²～10mg/m²の範囲である。特に特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は効果が大きく、0.01～10mg/m²の範囲が好ましく、0.1～5mg/m²の範囲がより好ましい。

【0179】

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号の水溶性ポリエステル、同10-186565号のスチレンブタジエン共重合体、特開2000-39684号や特願平11-106881号段落番号0063～0

080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。また、帯電防止層若しくは下塗りについて特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

【0180】

熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【0181】

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてW098/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等を参考にすることができる。

【0182】

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Peter M. Schweizer著 “LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーティングの形状の例は同書427頁のFigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。本発明において特に好ましい塗布方法は特開2001-194748号、同2002-153808号、同2002-153803号、同2002-182333号に記載された方法である。

【0183】

本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号を参考にすることができます。本発明における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 0.1 s^{-1} における粘度は $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。また、剪断速度 1000 s^{-1} においては $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【0184】

本発明の塗布液を調合する場合において2種の液を混合する際は公知のインライン混合機、インプラント混合機が好ましく用いられる。本発明の好ましいインライン混合機は特開2002-85948号に、インプラント混合機は特開2002-90940号に記載されている。

本発明における塗布液は塗布面状を良好に保つため脱泡処理をすることが好ましい。本発明の好ましい脱泡処理方法については特開2002-66431号に記載された方法である。

本発明の塗布液を塗布する際には支持体の耐電による塵、ほこり等の付着を防止するために除電を行うことが好ましい。本発明において好ましい除電方法の例は特開2002-143747に記載されている。

本発明においては非セット性の乳剤層塗布液を乾燥するため乾燥風、乾燥温度を精密にコントロールすることが重要である。本発明の好ましい乾燥方法は特開2001-194749号、同2002-139814号に詳しく記載されている。

本発明の熱現像感光材料は成膜性を向上させるために塗布、乾燥直後に加熱処理をすることが好ましい。加熱処理の温度は膜面温度で $60\text{ }^\circ\text{C}$ ～ $100\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、加熱時間は1秒～60秒の範囲が好ましい。より好ましい範囲は膜面温度が $70\text{ }^\circ\text{C}$ ～ $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、加熱時間が2～10秒の範囲である。本発明の好ましい加熱処理の方法は特開2002-107872号に記載されている。

また、本発明の熱現像感光材料を安定して連続製造するためには特開2002-156728号、同2002-182333号に記載の製造方法が好ましく用いられる。

【0185】

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、

EP883022A1号、W098/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-4376
 6、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、
 同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、
 同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572
 号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197
 987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-
 288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同
 11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-
 84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11
 -133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、
 同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380
 号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338
 099号、同11-343420号、特開2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号
 、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同20
 00-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられ
 る。

【0186】

(包装材料の説明)

本発明の感光材料は生保存時の写真性能の変動を押えるため、もしくはカール、巻癖などを改良するために、酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料で包装することが好ましい。酸素透過率は25°Cで50ml/atm·m²·day以下であることが好ましく、より好ましくは10ml/atm·m²·day以下、さらに好ましくは1.0ml/atm·m²·day以下である。水分透過率は10g/atm·m²·day以下であることが好ましく、より好ましくは5g/atm·m²·day以下、さらに好ましくは1g/atm·m²·day以下である。

該酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料の具体例としては、たとえば特開平8-254793号。特開2000-206653号明細書に記載されている包装材料である。

(熱現像の説明)

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、好ましくは100～140℃、さらに好ましくは110～130℃である。現像時間としては1～60秒が好ましく、より好ましくは3～30秒、さらに好ましくは5～25秒、7～15秒が特に好ましい。

【0187】

熱現像の方式としてはドラム型ヒーター、プレート型ヒーターのいずれを使用してもよいが、プレート型ヒーター方式がより好ましい。プレート型ヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒーターからなり、かつ前記プレートヒーターの一方の面上に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒーターとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒーターを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げることが好ましい。例えば、独立に温度制御できる4組のプレートヒーターを使用し、それぞれ112℃、119℃、121℃、120℃になるように制御する例が挙げられる。このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を抑えることもできる。

【0188】

熱現像機の小型化および熱現像時間の短縮のためには、より安定なヒーター制御ができることが好ましく、また、1枚のシート感材を先頭部から露光開始し、後端部まで露光が終わらないうちに熱現像を開始することが望ましい。本発明に好ましい迅速処理ができるイメージヤーは例えば特願2001-088832号および同-091114号に記載されている。このイメージヤーを使用すれば例えば、107℃～121℃～121℃に制御された3段のプレート型ヒーターで14秒で熱現像処理ができ、1枚目の出力時間は約60秒に短縮することができる。このような迅速現像処理のためには高感度で、環境温度の影響を受けにくい

本発明の熱現像感光材料-1を組み合わせて使用することが好ましい。

【0189】

本発明の熱現像感光材料を処理する熱現像装置には揮散物質を捕集するためのフィルターを有している。フィルターの材質は、市販の活性炭、ゼオライト、シリカゲル、纖維状ガラス、セラミック纖維、ポリエスチル纖維などを使うことができるが、この中で活性炭が最も好ましい。活性炭はヤシ殻または石炭系で表面積が $100\sim3000\text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、特に $500\sim1500\text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。フィルターの枠やカートリッジを構成する素材はどのようなものでも構わなく、金属やプラスチック、高分子材料等が好ましい。

【0190】

本発明の熱現像装置の一例を図1に示すが、これに限定されるものではない。

【0191】

露光された熱現像感光材料12は、矢印の方向で熱現像部14に移送され、加熱パネル20と押さえローラー22の間をローラー22の回転によって搬送されながら熱現像感光材料12の裏面（露光面とは反対の面）より加熱される。加熱パネル20と押さえローラー22は3対ありそれらを通過する合計の時間で熱現像時間が規定される。加熱中に発生した揮散ガスは排風ファン42による吸引排気の流れ（図中に白抜き矢印で表示）に沿ってフィルター40で捕集される。熱現像を終了した感材は出口25より排出され、冷却ローラー30の間を通過しながら冷却され排出口46より、排出され集積部44に集積される。

【0192】

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー(Ar^+ 、 $\text{He}-\text{N}_2$)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。

【0193】

露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージヤーとしては富士メディカルドライレーザーイメージヤーFM-DPLを挙げることができる。FM

—DPLに関しては、Fuji Medical Review No.8,page 39~55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージヤーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適応したネットワークシステムとして富士フィルムメディカル（株）が提案した「AD network」システムの中でのレーザーイメージヤー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0194】

(本発明の用途)

本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0195】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

【0196】

(PET支持体の作成)

1) 製膜

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロルエタン=6/4(重量比) 中25°Cで測定)のPETを得た。これをペレット化した後130°Cで4時間乾燥し、300°Cで溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0197】

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110°C、130°Cであった。この後、240°Cで20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm²で巻き取り、厚み175μmのロールを得た。

【0198】

2) 表面コロナ放電処理

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には $0.375\text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分} / \text{m}^2$ の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0199】

3) 下塗り

(1) 下塗層塗布液の作成

処方① (感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製ペスレジンA-520(30質量%溶液)	59g
ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5) 10質量%溶液	5.4g
綜研化学(株)製 MP-1000(ポリマー微粒子、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$)	0.91g
蒸留水	935ml

【0200】

処方② (バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス (固形分40質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32)	158g
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩 8質量%	
水溶液	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
蒸留水	854ml

【0201】

処方③ (バック面側第2層用)

SnO_2/SbO (9/1質量比、平均粒径 $0.038\mu\text{m}$ 、17質量%分散物)	84g
ゼラチン(10質量%水溶液)	89.2g
信越化学(株)製 メトローズTC-5(2質量%水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製 MP-1000	0.01g

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
NaOH(1質量%)	6ml
プロキセル（I C I 社製）	1ml
蒸留水	805ml

【0202】

(2) 下塗り

上記厚さ175μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それに、上記コロナ放電処理を施した後、片面（感光性層面）に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6ml/m²（片面当たり）になるよう塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m²になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7ml/m²になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0203】

(バック層)

1) バック面塗布液の調製

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製)

塩基プレカーサー化合物1を、2.5kg、および界面活性剤（商品名：デモルN、花王（株）製）300g、ジフェニルスルホン800g、ベンゾイソチアソリノンナトリウム塩1.0gおよび蒸留水を加えて総量を8.0kgに合わせて混合し、混合液を横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）を用いてビーズ分散した。分散方法は、混合液を平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填したUVM-2にダイアフラムポンプで送液し、内圧50hPa以上の状態で、所望の平均粒径が得られるまで分散した。

分散物は、分光吸収測定を行って該分散物の分光吸収における450nmにおける吸光度と650nmにおける吸光度の比(D450/D650)が3.0まで分散した。得られた分散物は、塩基プレカーサーの濃度で25重量%となるように蒸留水で希釈し、ごみ取りのためにろ過（平均細孔径：3μmのポリプロピレン製フィルター）を

行って実用に供した。

【0204】

(染料固体微粒子分散液の調製)

シアニン染料化合物-1を6.0kgおよびp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3.0kg、花王(株)製界面活性剤デモールSNB 0.6kg、および消泡剤(商品名:サーフィノール104E、日信化学(株)製) 0.15kgを蒸留水と混合して、総液量を60kgとした。混合液を横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)を用いて、0.5mmのジルコニアビーズで分散した。

分散物は、分光吸収測定を行って該分散物の分光吸収における650nmにおける吸光度と750nmにおける吸光度の比(D650/D750)が5.0以上であるところまで分散した。得られた分散物は、シアニン染料の濃度で6質量%となるように蒸留水で希釈し、ごみ取りのためにフィルターろ過(平均細孔径:1μm)を行って実用に供した。

【0205】

(ハレーション防止層塗布液の調製)

容器を40℃に保温し、ゼラチン40g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ8μm、粒径標準偏差0.4)20g、ベンゾイソチアゾリノン0.1g、水490mlを加えてゼラチンを溶解させた。さらに1mol/lの水酸化ナトリウム水溶液2.3ml、上記染料固体微粒子分散液40g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)を90g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム3%水溶液12ml、SBRラテックス10%液180g、を混合した。塗布直前にN,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)4%水溶液80mlを混合し、ハレーション防止層塗布液とした。

【0206】

(バック面保護層塗布液の調製)

容器を40℃に保温し、ゼラチン40g、ベンゾイソチアゾリノン35mg、水840mlを加えてゼラチンを溶解させた。さらに1mol/lの水酸化ナトリウム水溶液5.8ml、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.5g、スルホコハク酸ジ(2-エチルヘキシル)ナトリウム塩5%水溶液10ml、ポリスチレンスルホン酸ナ

トリウム3%水溶液20ml、フッ素系界面活性剤(F-1)2%溶液を2.4ml、フッ素系界面活性剤(F-2)2%溶液を2.4ml、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比57/8/28/5/2)ラテックス19質量%液32gを混合した。塗布直前にN,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)4%水溶液25mlを混合しバック面保護層塗布液とした。

【0207】

2) バック層の塗布

上記下塗り支持体のバック面側に、アンチハレーション層塗布液をゼラチン塗布量が0.52g/m²となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1.7g/m²となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。

【0208】

(画像形成層、中間層、および表面保護層)

1. 塗布用材料の準備

1) ハロゲン化銀乳剤の調製

《ハロゲン化銀乳剤1の調製》

蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに0.5mol/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、30℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム15.3gとヨウ化カリウム0.8gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンゾイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて317.5mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム44.2gとヨウ化カリウム2.2gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールドダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5m

0.1/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。

【0209】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38°Cに維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に47°Cに昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1モル当たり 2.9×10^{-4} モル加えて91分間熟成した。その後、分光増感色素Aと増感色素Bのモル比で3:1のメタノール溶液を銀1モル当たり増感色素AとBの合計として 1.2×10^{-3} モル加え、1分後にN,N'-ジヒドロキシ-N''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり 4.8×10^{-3} モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して 5.4×10^{-3} モルおよび1-(3-メチルウレイド)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩を水溶液で銀1モルに対して 8.5×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作成した。

【0210】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.042 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%のヨウドを均一に3.5モル%含むヨウ素化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

【0211】

《ハロゲン化銀乳剤2の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温30°Cを47°Cに変更し、溶液Bは臭化カリウム15.9gを蒸留水にて容量97.4mlに希釀することに変更し、溶液Dは臭化カリウム45.8gを蒸留水にて容量400mlに希釀することに変更し、溶液Cの添加時間を30分にして、六シアノ鉄(II)カリウムを除去した以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤2の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/

脱塩／水洗／分散を行った。更に、テルル増感剤Cの添加量を銀1モル当たり 1.1×10^{-4} モル、分光増感色素Aと分光増感色素Bのモル比で3：1のメタノール溶液の添加量を銀1モル当たり増感色素Aと増感色素Bの合計として 7.0×10^{-4} モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀1モルに対して 3.3×10^{-3} モルおよび1-(3-メチルウレイド)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩を銀1モルに対して 4.7×10^{-3} モル添加に変えた以外は乳剤1と同様にして分光増感、化学増感及び5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤2を得た。ハロゲン化銀乳剤2の乳剤粒子は、平均球相当径0.080 μm、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

【0212】

《ハロゲン化銀乳剤3の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温30°Cを27°Cに変更する以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤3の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿／脱塩／水洗／分散を行った。分光増感色素Aと分光増感色素Bのモル比で1：1を固体分散物(ゼラチン水溶液)として添加量を銀1モル当たり増感色素Aと増感色素Bの合計として 6×10^{-3} モル、テルル増感剤Cの添加量を銀1モル当たり 5.2×10^{-4} モルに変え、テルル増感剤の添加3分後に臭化金酸を銀1モル当たり 5×10^{-4} モルとチオシアン酸カリウムを銀1モルあたり 2×10^{-3} モルを添加したこと以外は乳剤1と同様にして、ハロゲン化銀乳剤3を得た。ハロゲン化銀乳剤3の乳剤粒子は、平均球相当径0.034 μm、球相当径の変動係数20%のヨウドを均一に3.5モル%含むヨウ臭化銀粒子であった。

【0213】

《塗布液用ハロゲン化銀混合乳剤Aの調製》

ハロゲン化銀乳剤1を70質量%、ハロゲン化銀乳剤2を15質量%、ハロゲン化銀乳剤3を15質量%溶解し、ベンゾチアソリウムヨーダイドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤1 kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水し、塗布液用混合乳剤1 kgあたり0.34gとなるように1-(3-メチルウレイド)-5-メルカプトテ

トラゾールナトリウム塩を添加した。

【0214】

2) 脂肪酸銀分散物の調製

<再結晶ベヘン酸の調製>

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22-85R）100kgを、1200kgのイソプロピルアルコールにませ、50°Cで溶解し、10μmのフィルターで濾過した後、30°Cまで、冷却し、再結晶を行った。再結晶をする際の、冷却スピードは、3°C/時間にコントロールした。得られた結晶を遠心濾過し、100kgのイソプロピルアルコールでかけ洗いを実施した後、乾燥を行った。得られた結晶をエステル化してGC-FID測定をしたところ、ベヘン酸含有率は96%、それ以外にリグノセリン酸が2%、アラキジン酸が2%、エルカ酸0.001%含まれていた。

【0215】

<脂肪酸銀分散物Bの調製>

再結晶ベヘン酸88kg、蒸留水422L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、t-ブチルアルコール120Lを混合し、75°Cにて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液Bを得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L (pH4.0) を用意し、10°Cにて保温した。635Lの蒸留水と30Lのt-ブチルアルコールを入れた反応容器を30°Cに保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液Bの全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、その後ベヘン酸ナトリウム溶液Bを添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液Bのみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30°Cとし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液Bの添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75°Cになるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液Bの添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0216】

ベヘン酸ナトリウム溶液Bを添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が30 μ S/cmになるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値でa=0.21 μ m、b=0.4 μ m、c=0.4 μ m、平均アスペクト比2.1、球相当径の変動係数11%の結晶であった。(a,b,cは本文の規定)

【0217】

乾燥固形分260kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3kgおよび水を添加し、全体量を1000kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

【0218】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を1150kg/cm²に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0219】

3) 還元剤分散物の調製

《還元剤-1分散物の調製》

還元剤-1 (6,6'-ジ-t-ブチル-4,4'-ジメチル-2,2'-ブチリデンジフェノール) 10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポバールMP203）の10質量%水溶液16kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2：アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち

、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で1時間加熱した後、引き続いてさらに80℃で1時間加熱処理し、還元剤-1分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.50μm、最大粒子径1.6μm以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0220】

4) 水素結合性化合物-1分散物の調製

水素結合性化合物-1（トリ（4-テトラブチルフェニル）ホスフィンオキシド）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203）の10質量%水溶液16kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて4時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて水素結合性化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で1時間加熱した後、引き続いてさらに80℃で1時間加温し、水素結合性化合物-1分散物を得た。こうして得た水素結合性化合物分散物に含まれる水素結合性化合物粒子はメジアン径0.45μm、最大粒子径1.3μm以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0221】

5) 現像促進剤-1分散物の調製

現像促進剤-1を10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203）の10質量%水溶液20kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて現像促進剤の濃度が20質量%になるように調製し、現像促進剤-1分散物を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径0.48μm、

最大粒子径 $1.4\mu\text{m}$ 以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

現像促進剤-2および色調調整剤-1の固体分散物についても現像促進剤-1と同様の方法により分散し、それぞれ20質量%、15質量%の分散液を得た。

【0222】

6) ポリハロゲン化合物の分散物の調製

《有機ポリハロゲン化合物-1分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物-1（トリブロモメタンスルホニルベンゼン）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポバールMP203）の20質量%水溶液10kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水14kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物-1分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0223】

《有機ポリハロゲン化合物-2分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物-2（N-ブチル-3-トリブロモメタンスルホニルベンゾアミド）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポバールMP203）の10質量%水溶液20kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量%になるように調製した。この分散液を 40°C で5時間加温し、

有機ポリハロゲン化合物－2分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.3\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0224】

7) フタラジン化合物誘導体の調製

80gのクラレ（株）製変性ポリビニルアルコールMP203を水1.75kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液32gとフタラジン化合物誘導体（種類と量は表1記載）の100gを添加し、フタラジン化合物誘導体の5質量%溶液を調製した。

【0225】

8) メルカプト化合物の調製

《メルカプト化合物－2水溶液の調製》

メルカプト化合物－2（1－（3－メチルウレイド）－5－メルカプトテトラゾールナトリウム塩）20gを水980gに溶解し、2.0質量%の水溶液とした。

【0226】

9) 顔料－1分散物の調製

C.I.Pigment Blue 60を64gと花王（株）製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4G サンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて25時間分散し、水を加えて顔料の濃度が5質量%になるように調製して顔料－1分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0227】

10) SBRラテックス液の調製

ガスモノマー反応装置（耐圧硝子工業（株）製TAS-2J型）の重合釜に、蒸留水287g、界面活性剤（パイオニンA-43-S（竹本油脂（株）製）：固形分48.5%）7.73g、1mol/LリットルNaOH 14.06ml、エチ

レンジアミン4酢酸4ナトリウム塩0.15g、ステレン255g、アクリル酸11.25g、tert-ドデシルメルカプタン3.0gを入れ、反応容器を密閉し攪拌速度200rpmで攪拌した。真空ポンプで脱気し窒素ガス置換を数回繰返した後に、1,3-ブタジエン108.75gを圧入して内温60℃まで昇温した。ここに過硫酸アンモニウム1.875gを水50mlに溶解した液を添加し、そのまま5時間攪拌した。さらに90℃に昇温して3時間攪拌し、反応終了後内温が室温になるまで下げた後、1mol/リットルのNaOHとNH₄Hを用いてNa⁺イオン:NH₄⁺イオン=1:5.3(モル比)になるように添加処理し、pH8.4に調整した。その後、孔径1.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納し、SBRラテックスを774.7g得た。イオンクロマトグラフィーによりハロゲンイオンを測定したところ、塩化物イオン濃度3ppmであった。高速液体クロマトグラフィーによりキレート剤の濃度を測定した結果、145ppmであった。

【0228】

上記ラテックスは平均粒径90nm、Tg=17℃、固体分濃度44質量%、25℃60%RHにおける平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.80mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液(44質量%)を25℃にて測定)であった。

【0229】

2. 塗布液の調製

1) 画像形成層塗布液の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物B1000g、水135ml、顔料-1分散物36g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物25g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物39g、フタラジン化合物誘導体(種類と量は表1記載)、SBRラテックス(Tg:17℃)液1060g、還元剤-2分散物153g、水素結合性化合物-1分散物55g、現像促進剤-1分散物4.8g、現像促進剤-2分散物5.2g、色調調整剤-1分散物2.1g、メルカプト化合物-2水溶液8mlを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A140gを添加して良く混合した塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

実験番号1で用いた画像形成層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定し

て、40°C (No.1ローター、60rpm) で40 [mPa・s] であった。

Haake社製Rheo Stress RS150を使用した38°Cでの塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000 [1/秒] においてそれぞれ30、43、41、28、20 [mPa・s] であった。

【0230】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.30mgであった。

【0231】

2) 中間層塗布液の調製

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)1000g、顔料-1分散物163g、青色染料化合物-1(日本化薬(株) 製:カヤフェクトターコイズRNリキッド150)水溶液33g、スルホコハク酸ジ(2-エチルヘキシル)ナトリウム塩5%水溶液27ml、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比57/8/28/5/2)ラテックス19質量%液4200mlにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を27ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を135ml、総量10000gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、8.9ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40°C (No.1ローター、60rpm) で58 [mPa・s] であった。

【0232】

3) 表面保護層第1層塗布液の調製

イナートゼラチン100g、ベンゾイソチアゾリノン10mgを水800mlに溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比57/8/28/5/2)ラテックス19質量%液180g、フタル酸誘導体(10質量%メタノール溶液)(種類と量は表1記載)、フッ素系界面活性剤(F-1)の1質量%溶液を5.5ml、フッ素系界面活性剤(F-2)の1質量%水溶液を5.5ml、スルホコハク酸ジ(2-エチルヘキシル)ナトリウム塩の5質量%水溶液を28ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径0.7μm)4g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径4.5μm)21gを混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3ml/m²になるようにコーティングダイへ送液し

た。

実験番号1で用いた塗布液の粘度はB型粘度計40°C (No.1ローター, 60rpm) で1.9 [mPa·s] であった。

【0233】

3. 热現像感光材料-1~7の作成

支持体のバック面と反対の面に下塗り面から画像形成層、中間層、表面保護層第1層、表面保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。このとき、画像形成層と中間層は31°Cに、保護層第一層は36°Cに、保護層第二層は37°Cに温度調整した。

画像形成層の各化合物の塗布量 (g/m²) は以下の通りである。

ベヘン酸銀	5. 27
顔料(C.I.Pigment Blue 60)	0. 036
ポリハロゲン化合物-1	0. 14
ポリハロゲン化合物-2	0. 28
フタラジン化合物誘導体	(種類と量は表1記載)
SBRラテックス	9. 43
還元剤-1	0. 77
水素結合性化合物-1	0. 28
現像促進剤-1	0. 019
現像促進剤-2	0. 016
色調調整剤-1	0. 006
メルカプト化合物-2	0. 003
ハロゲン化銀 (A gとして)	0. 13

【0234】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10~0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196~882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

引き続くチーリングゾーンにて、乾球温度10~20°Cの風にて塗布液を冷却した後

、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23~45°C、温球温度15~21°Cの乾燥風で乾燥させた。

乾燥後、25°Cで湿度40~60%RHで調湿した後、膜面を70~90°Cになるように加熱した。加熱後、膜面を25°Cまで冷却した。

実験番号1で作製された熱現像感光材料のマット度はバック平滑度で感光性層面側が540秒、バック面が120秒であった。また、感光層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

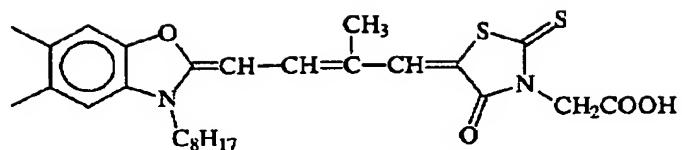
【0235】

以下に本発明の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

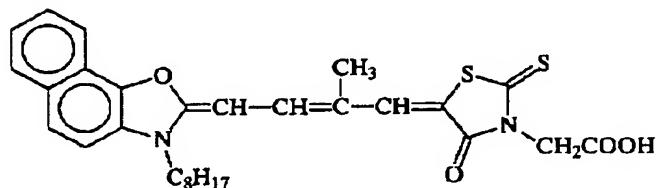
【0236】

【化31】

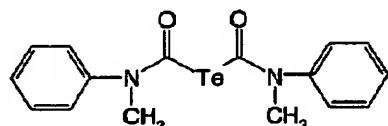
分光増感色素A



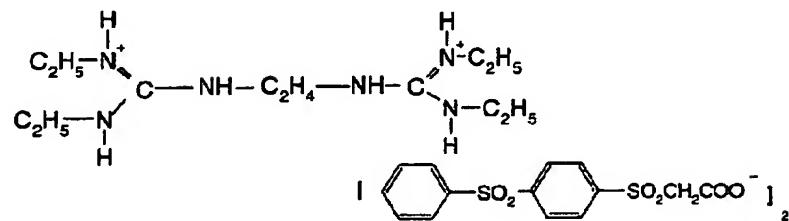
分光増感色素B



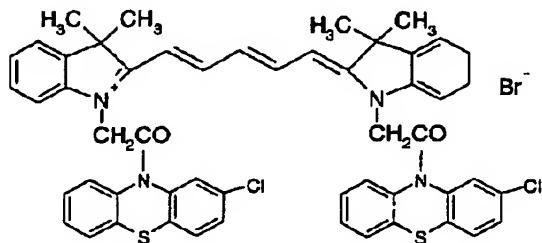
テルル増感剤C



塩基プレカーサー化合物-1



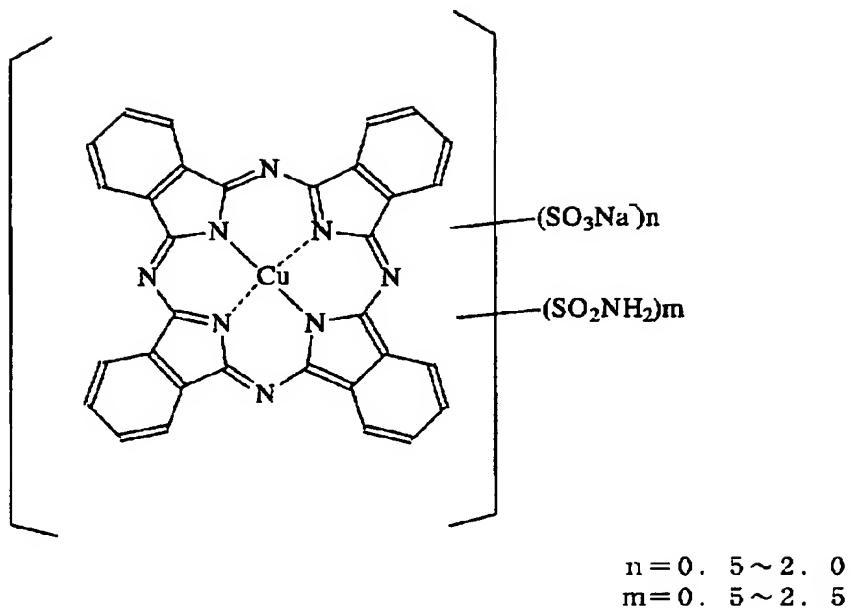
シアニン染料化合物-1



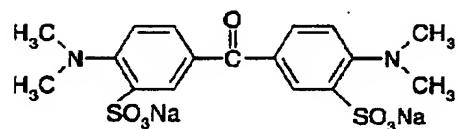
【0237】

【化32】

青色染料化合物-1



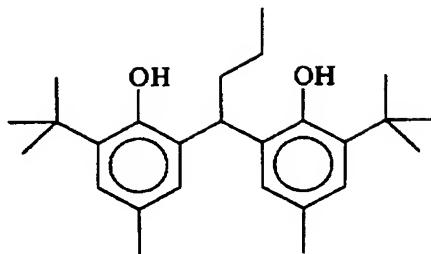
黄色染料化合物-1



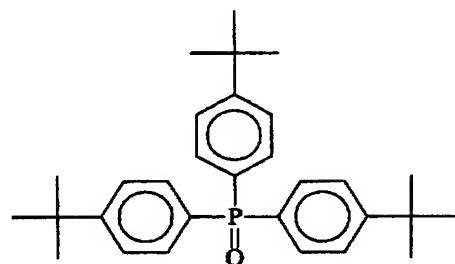
【0238】

【化33】

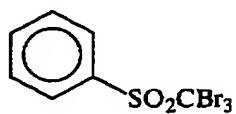
(還元剤-1)



(水素結合性化合物-1)



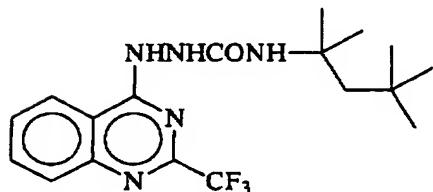
(ポリハロゲン化合物-1)



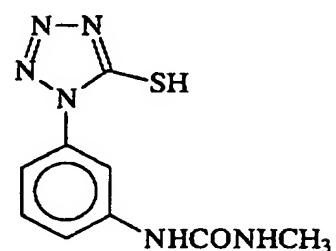
(ポリハロゲン化合物-2)



(現像促進剤-1)



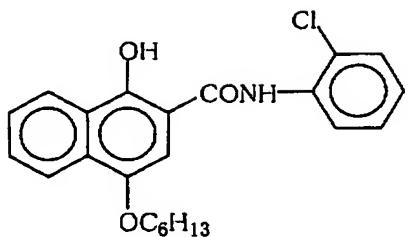
(メルカプト化合物-2)



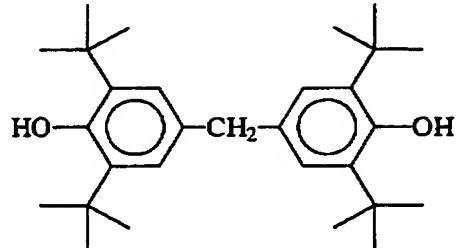
【0239】

【化 3 4】

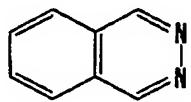
(現像促進剤-2)



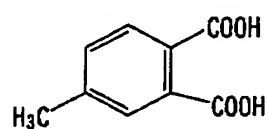
(色調調整剤-1)



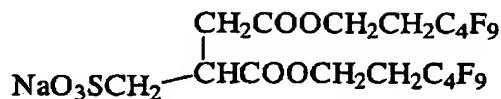
(比較化合物 C - 1)



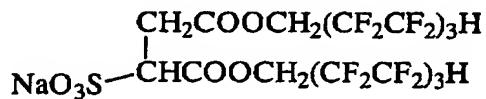
(比較化合物 C - 2)



(F - 1)



(F - 2)



〔0240〕

4. 写真性能の評価

1) 準備

得られた試料は半切サイズに切断し、25°C 50%の環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した後、以下の評価を行った。

(包装材料)

PET 10 μ / PE 12 μ / アルミ箔 9 μ / Ny 15 μ / カーボン 3% を含むポリエチレン 50 μ

酸素透過率: $0.02\text{ml/atm}\cdot\text{m}^2\cdot25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$ 、水分透過率: $0.10\text{g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$

【0241】

2) 露光と熱現像

熱現像感光材料-1は富士メディカルドライレーザーイメージヤーFM-DPL (最大60mW(IIIB)出力の660nm半導体レーザー搭載) にて露光し、熱現像は本発明の図1の熱現像装置を用いて、揮散物捕集フィルターを装着した場合と装着しなかった場合の2つのケースでテストした。現像温度と時間は、107°C-121°C-121°Cに設定した3枚のパネルヒータで合計14秒で行った。熱現像機の空冷ファン出口の直径は15cmであり、排気風速は0.6m/秒であり、空冷ファン出口風量は636リットル/分で実験した。

【0242】

3) 結果の評価

(評価方法)

(1) 臭気

熱現像感光材料を連続100枚処理した直後に、熱現像機の空冷ファン出口付近の臭気を官能評価した。

- ◎: 5人で評価し、全員が臭気を感じない
- : 5人で評価し、1人のみが臭気を感じる
- △: 5人で評価し、3人が臭気を感じる
- ×: 5人で評価し、全員が臭気を感じる。

実用的には○あるいは△であることが必要である。

【0243】

(2) 热現像機における揮散量の定量

熱現像機外に出る析出物を想定するために、熱現像機外へ排出される揮散量を定量した。揮散量の少ない方が、熱現像機外への析出物が少なくなることを示しており好ましい。

上記の条件で半切サイズを連続300枚処理し、熱現像機の空冷ファン出口から

出る風を全て捕集し、2°Cの水が流れている水冷式冷却管で揮散物をトラップした。水冷式冷却管をメタノールとクロロホルムで洗浄した液を濃縮後、液体クロマトグラフィーを用いて揮散物の定量をした。結果を表1に示した。表中、「検出限界以下」である場合は、熱現像機外の析出物が全く観察されないレベルである。

【0244】

(3) 写真性能の評価

上記の処理後サンプルの未露光部分の光学濃度をD_{min}とし、最高露光量で露光された部分の濃度をD_{max}として評価した。

【0245】

(4) 挥散残存率の測定

本文中に説明した（揮散残存率の説明）の方法で、各素材について測定を行った結果、熱現像感光材料-1～7中の0.1g/平方メートル以上塗布されている有機化合物の揮散残存率は、以下の通りであった。

ベヘン酸銀	94%
ポリハロゲン化合物-1	81%
ポリハロゲン化合物-2	98%
フタラジン化合物誘導体	(表1に記載)
還元剤-1	80%
水素結合性化合物-1	100%
フタル酸誘導体	(表1に記載)
塩基プレカーサー化合物	67%

【0246】

(評価結果について)

表1より、本発明のフタラジン誘導体、およびフタル酸誘導体はいずれも揮散残存率が50%以上であった。一方、比較の化合物C-1の揮散残存率は28%、C-2は0%といずれも極めて低かった。フタラジン誘導体、およびフタル酸誘導体以外の化合物はいずれも50%以上の残存率であった。

実際に熱現像機で熱現像感光材料を連続的に処理を行った場合の臭気、および

排出される揮散物の量は、揮散残存率を反映した結果を示した。本発明のフタラジン誘導体、およびフタル酸誘導体を用いた場合には、活性炭フィルターを装着しなくとも揮散物の量が少なく、官能評価された臭気も5人中1人が僅かに感じる程度であった。これにフィルターを装着すると全く揮散物は検出されず、臭気も全くしなかった。

【0247】

【表1】

実験番号	フタラジン誘導体			フタル酸誘導体			熱現象の写真性能		揮散量の定量(μg/m ²)	備考
	種類	160°C揮散量(mg/m ²)	残存率(mg/m ²)	種類	160°C揮散量(mg/m ²)	残存率(mg/m ²)	Dmin	Dmax	臭気	
1	I-7	73	172	II-1	99	183	有	0.17	4.1	◎ 本発明
2	I-7	73	172	II-1	99	183	無	0.17	4.1	○ 本発明
3	C-1	28	130	II-1	99	183	有	0.17	3.9	△ 比較例
4	C-1	28	130	C-2	0	162	有	0.17	3.8	× 18 比較例
5	I-10	80	186	II-1	99	183	有	0.17	4.0	◎ 本発明
6	I-3	67	158	II-1	99	183	有	0.17	4.1	○ 本発明
7	I-10	80	186	II-1	99	183	無	0.17	4.0	○ 本発明

【0248】

実施例2

実施例1の実験番号1の実験を、縦×横×高さ = $2 \times 2 \times 2 \text{ m}^3$ の室内において、熱現像時間を14秒で、連続600枚ずつ通した後の室内での臭気と熱現像時間24秒で、連続600枚ずつ通した後の室内での臭気を評価した。

その結果、14秒現像では臭気をまったく感じず、24秒現像においてはわずかに臭気が感じられた。現像時間 = 14秒の方が環境に揮散物を放散せず、不快な臭気を発生せず、優れていることがわかった。

【0249】

実施例3

実施例1の実験番号1で用いた活性炭フィルターの代わりに、ゼオライトを用い、同様の実験を行い、同様の効果が得られた。

【0250】

実施例4

実施例1の実験番号1で用いた活性炭フィルターの代わりに、シリカを用い、同様の実験を行い、同様の効果が得られた。

【0251】

【発明の効果】

本発明により、臭気発生の少なく、熱現像機内の汚れが少ない熱現像感光材料、および画像形成方法が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱現像装置である。

【符号の説明】

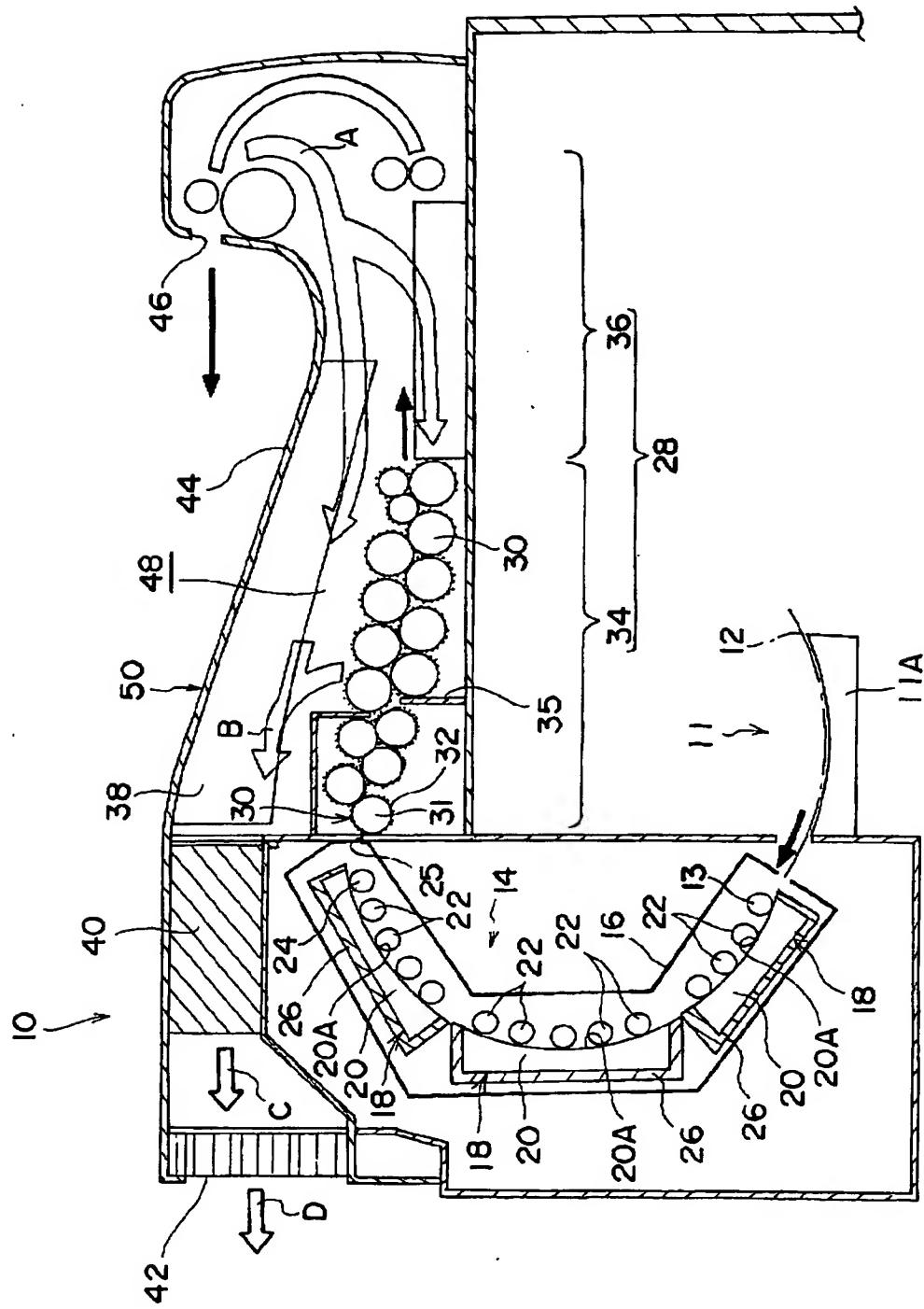
- 1 1 露光部
- 1 2 シート記録材料
- 1 4 热現像部
- 2 5 出口
- 2 8 冷却部
- 3 0 冷却ローラー
- 3 1 パイプ
- 3 2 パイル（ブラシ材）

- 3 5 カバー
- 4 0 フィルター（材質は活性炭）
- 4 2 冷却ファン（排風手段）
- 4 4 フィルム集積部（集積部）
- 4 6 排出口
- 4 8 通風路

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、臭気発生の少なく、熱現像機内の汚れが少ない熱現像感光材料、および画像形成方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、熱現像のための還元剤、及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該熱現像感光材料の0.05 g /平方メートル以上塗布されている有機化合物のすべてが160°Cにおける揮散残存率が50%以上であることを特徴とする熱現像感光材料。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フィルム株式会社